This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE,

PAR

M. CHARLES GERHARDT.

3

TOME TROISIÈME.

NEW YORK PUBLIC LIBRARY

PARIS,
CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES,
IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE,
RUE JACOB, N° 56.

MÊME MAISON A LEIPZIG.

M DCCC LIV.

LJ

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE,

PAR

M. CHARLES GERHARDT.

3

TOME TROISIÈME.

PARIS,

CHEZ FIRMIN DIDOT FRÈRES,

IMPRIMEURS DE L'INSTITUT DE FRANCE,

RUE JACOB, N° 56.

MÊME MAISON A LEIPZIG.

M DCCC LIV.

LJ

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
418655 A
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R 1929 L

TRAITÉ

DE CHIMIE ORGANIQUE.

DEUXIÈME PARTIE.

DEUXIÈME SECTION.

SÉRIE BENZOÏQUE.

1335. Cette série, une des plus nombreuses de la chimie organique, a pour pivot l'acide benzoïque (§ 1514), et comprend sept groupes suivants :

Groupe phénique,
Groupe quinonique,
Groupe benzoïque ou phényl-formique,
Groupe salicylique ou phényl-carbonique,
Groupe anisique,
Groupe cinnamique,
Groupe naphtalique,
Groupe indigotique.

I.

GROUPE PHÉNIQUE.

1336. Les combinaisons phéniques renferment le radical phényle $C^{12}H^5$, et présentent une certaine analogie avec les combinaisons méthyliques, ainsi qu'avec leurs homologues placées dans les séries de la première section.

Voici les principaux termes du groupe phénique :

Benzine ou hydrure de phényle. $C^{12}H^6 = \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \end{matrix}$

Acide phénique ou hydrate de phényle. . . . . $C^{12}H^6O^2 = \begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}$

Acide oxyphénique. . . . . $C^{12}H^6O^4 = \begin{matrix} C^{12}H^5O^2 \\ HO^2 \end{matrix}$

Ac. phényl-sulfureux. . . . . $C^{12}H^6S^2O^6 = \begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}$

Sulfates de phényle. Acide phényl-sulfurique. . . . . $C^{12}H^6S^2O^8 = \begin{matrix} C^{12}H^5O \\ HO \end{matrix}$

Chlorure de phényle. . . . . $C^{12}H^5Cl = \begin{matrix} C^{12}H^5 \\ Cl \end{matrix}$

Azoture de phényle, ou aniline. . . . . $C^{12}H^7N = N$

Cyanure de phényle (benzonitrile). . . . . $C^{14}H^5N = \begin{matrix} C^{12}H \\ Cy \end{matrix}$

Le groupe phénique se rattache par un grand nombre tions aux autres groupes de la série benzoïque. Ainsi, la ba chaux caustique transforment l'acide benzoïque en hydrur nyle (benzine) ou en phénylure de benzoïle (benzophéno mêmes agents convertissent l'acide salicylique en hydrate nyle, l'acide anisique en phénate de méthyle (anisol) phtalique en hydrure de phényle, etc.

L'hydrate de phényle offre quelque ressemblance a alcools (hydrates d'éthyle, de méthyle, etc.)

Benzine ou hydrure de phényle.

Syn. : benzène, benzol, phène.

Composition : $C^{12}H^6 = C^{12}H^5,H$.

§ 1337. Ce corps[1] se produit dans plusieurs réacti miques : on l'obtient en distillant l'acide benzoïque excès de chaux ou de baryte caustiques (Mitscherlich)

[1] Faraday (1825), *Philos. Transact.*, 1825, p. 440, et *Ann. de Poggen* — Mitscherlich, *Ann. de Poggend.*, XXIX, 231, et *Ann. der Chem. u. P*

faisant passer la vapeur de cet acide sur du fer chauffé au rouge (Darcet[1]),

$$\underset{\text{Ac. benzoïq.}}{C^{14}H^6O^4} = C^2O^4 + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6};$$

en soumettant l'acide quinique à la distillation sèche (Woehler); en distillant l'acide phtalique avec un excès de chaux caustique (Marignac[2]),

$$\underset{\text{Ac. phtalique.}}{C^{16}H^5O^8} = 2\,C^2O^4 + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6};$$

en faisant passer la vapeur de l'essence de bergamote sur de la chaux incandescente (Ohme[3]); en exposant les matières grasses à la chaleur rouge (Faraday); en distillant la houille (Hofmann, Mansfield), etc. On trouve aussi la benzine en petite quantité parmi les produits qu'on obtient en faisant passer de l'alcool ou de l'acide acétique à travers un tube chauffé au rouge (Berthelot[4]).

La décomposition de l'acide benzoïque offre le moyen le plus commode pour préparer rapidement de la benzine pure. On distille cet acide avec 3 fois son poids de chaux caustique, à une douce chaleur, appliquée graduellement; on agite le produit de la distillation avec un peu de potasse, afin de dissoudre l'acide benzoïque qui aurait passé sans altération; on décante avec une pipette la benzine qui vient surnager, on la dessèche sur du chlorure de calcium, et on la rectifie au bain-marie. 3 p. d'acide benzoïque donnent 1 p. de benzine.

Le goudron de houille présente la source de benzine la plus abondante, mais cette substance y est accompagnée d'une foule de matières étrangères qui nécessitent de nombreuses rectifications. A part la benzine, le goudron qu'on recueille dans la fabrication du gaz de l'éclairage par la houille contient des quantités variables d'hydrogène sulfuré, d'ammoniaque, d'acide cyanhydrique, d'acide acétique, d'hydrate de phényle, d'alcalis huileux (aniline, picoline, quinoléine), d'hydrocarbures huileux (toluène, $C^{14}H^8$; cumène, $C^{18}H^{12}$; cymène, $C^{20}H^{14}$, homologues de la benzine), d'hydrocarbures solides (naphtaline, chrysène, anthracène), d'huile

3 — Péligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVI, 59. — Mansfield, *The Quart. Journ. of the chemic. Soc.*, I, 244, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 162.

[1] Darcet, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVI, 99.

[2] Marignac, *Ann. der Chem. u. Pharm.* XLII, 217.

[3] Ohme, *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXXI, 318.

[4] Berthelot, *Compt. rend. de l'Acad.* XXXIII, 210.

empyreumatique bouillant à 70° environ et se résinifian
tact de l'air, etc. La benzine est contenue dans les partie
volatiles de l'huile qu'on obtient en distillant le goudron
cornues en fonte. On agite ces parties successivement
l'acide sulfurique dilué, avec de l'eau, et avec de la pota
afin d'enlever les alcalis et les acides qu'elles renferme
soumet l'huile ainsi lavée à des distillations fractionnées.
tions qui distillent entre 80 et 85° se composent en maje
de benzine; les portions moins volatiles contiennent d
(entre 110 et 115°), du cumène (entre 140 et 145°), et d
(entre 170 et 175°). Pour purifier la benzine ainsi
M. Mansfield la fait congeler par un froid de — 12°, et l
ensuite à l'action de la presse.

La benzine qu'on trouve dans le commerce est ext
impure, et se compose en plus grande partie des homol
périeurs de cet hydrocarbure; on peut en extraire de l
assez pure en la rectifiant au bain-marie.

§ 1338. A la température ordinaire, la benzine se pré
la forme d'une huile limpide, incolore, d'une odeur sua
densité de 0,85 à 15°,5. Soumise à l'action du froid, elle
en lames groupées sous forme de feuilles de fougère, ou
cristallines semblables à du camphre, et fondant à 5°,5.
à 80°,4 sous la pression de 760 mm (H. Kopp; entre
81°, Mansfield; à 85°,5, Faraday; à 86° Mitscherlich),
sans altération. La densité de sa vapeur a été trouvé
2,77.

Elle est fort peu soluble dans l'eau, à laquelle elle con
néanmoins son odeur. Elle est fort soluble dans l'esprit
l'alcool, l'éther, l'acétone. (Un mélange de 1 vol. de b
de 2 vol. d'alcool de 0,85 peut servir à l'alimentation de
et donne un bonne lumière; une plus forte proportion d
rend la flamme fulgineuse.)

Elle dissout en petite quantité le soufre, le phosphore
surtout à chaud. Elle dissout aisément les huiles grass
huiles essentielles, le camphre, la cire, le caoutchouc,
percha; elle ne dissout qu'en petite quantité la gomme-
résine copal, la résine animée et la gomme-gutte. Elle dis
bien la quinine, moins bien la morphine et la strychnine
dissout pas la cinchonine.

Elle est très-inflammable, et brûle avec une flamme brillante très-fuligineuse. Lorsqu'on fait passer sa vapeur dans un tube chauffé au rouge, elle se transforme en un hydrocarbure gazeux, en déposant du charbon.

Le chlore, au soleil, transforme la benzine en trichlorure (§ 1339). Le brome se dissout dans la benzine, et la convertit au soleil en tribromure (§ 1341). L'iode n'agit pas sur la benzine même au soleil.

L'acide sulfurique concentré dissout la benzine; si l'on chauffe légèrement le mélange, il se produit de l'acide phényl-sulfureux (§ 1404). Avec l'acide sulfurique fumant, on obtient le même acide, ainsi que du phénylure phényl-sulfureux (sulfobenzide, § 1407).

L'acide nitrique fumant convertit la benzine en nitrobenzine (§ 1343), que les agents réducteurs transforment en aniline (phényl-ammoniaque, § 1411); une ébullition prolongée avec l'acide fumant a pour résultat la formation de la binitrobenzine (§ 1344); l'action de l'acide nitrique ne va pas au delà de la formation de ce dernier corps. Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré transforme immédiatement la benzine en binitrobenzine.

L'acide chromique aqueux n'agit pas sur la benzine.

Les alcalis aqueux et bouillants, le potassium, l'oxychlorure de carbone, le perchlorure de phosphore, sont également sans action sur elle. Le fluorure de bore n'est pas absorbé par elle, même à l'ébullition. Les bisulfites alcalins n'agissent pas non plus sur elle.

§ 1338[a]. On peut aisément découvrir la benzine dans un mélange d'huiles volatiles, en mettant à profit la facilité avec laquelle cet hydrocarbure se convertit en nitrobenzine et en aniline. On a recours, dans cette recherche, à l'action que l'hydrogène naissant exerce sur la nitrobenzine. Voici comment on peut s'assurer de l'efficacité de cette méthode[1]. Dans un petit tube à réactions, on verse une goutte de benzine, et on la chauffe légèrement avec de l'acide nitrique fumant, pour la convertir en nitrobenzine. On ajoute beaucoup d'eau, de manière à précipiter des gouttelettes de nitrobenzine, et on agite avec de l'éther pour s'emparer de ce produit. On verse la solution éthérée dans un autre petit tube, on y ajoute volumes égaux d'alcool et d'acide chlorhydrique ou d'acide

[1] Hofmann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LV, 201.

sulfurique étendu, puis on y jette quelques fragments de zinc en grenailles. Au bout de cinq minutes, il se sera dégagé assez d'hydrogène pour produire de l'aniline qui se trouvera combinée avec l'acide ajouté. On sursature alors par de la potasse, et l'on agite de nouveau avec de l'éther, qui dissout l'aniline mise en liberté. Une goutte de cette solution éthérée, abandonnée sur un verre de montre et mélangée avec une solution d'hypochlorite de chaux, donne immédiatement les nuages violacés qui caractérisent l'aniline. Ces différentes opérations peuvent s'exécuter très-rapidement et sans aucune difficulté. Si la benzine était mélangée avec d'autres corps, il faudrait nécessairement les en séparer autant que possible, enlever les bases et les acides par des distillations avec un acide ou un alcali, et n'opérer que sur les premières portions de la distillation.

Dérivés chlorés et bromés de la benzine.

§ 1339. Le chlore et le brome se combinent directement avec la benzine.

Trichlorure de benzine[1], $C^{12}H^6$, 3 Cl^2. — Lorsqu'on verse de la benzine dans un flacon rempli de chlore gazeux et exposé au soleil, les parois du flacon se trouvent bientôt tapissées de cristaux transparents, friables et d'une blancheur parfaite, si le chlore ne se trouve pas en excès; au moyen de l'eau, qui ne les dissout pas, il est facile de les détacher. On les obtient purs en les faisant cristalliser dans l'alcool chaud.

Ce corps cristallise en prismes droits très-aplatis, à base rhombe, mais dont la grande diagonale de la base est au moins huit ou dix fois plus grande que la petite; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 132° (Mitscherlich; entre 135 et 140°, Laurent); il bout vers 150° en se décomposant en partie, mais sans laisser de résidu charbonneux à la distillation.

Bouilli avec une dissolution alcoolique de potasse, il dépose du chlorure de potassium et met en liberté de la trichlorobenzine,

$$C^{12}H^6,\ 3\ Cl^2 = C^{12}H^3Cl^3 + 3\ HCl.$$

[1] Mitscherlich (1835), *Ann. de Poggend.*, XXXV, 370. — Péligot, *Ann. de Chim et de Phys.*, LVI, 66. — Laurent, *ibid.*, LXIII, 27.

§ 1340. La *trichlorobenzine*[1], $C^{12}H^3Cl^3$, est la matière huileuse en laquelle la potasse alcoolique décompose, à l'ébullition, le trichlorure de benzine. Celui-ci donne aussi la trichlorobenzine lorsqu'on le distille seul à plusieurs reprises, ou qu'on le chauffe avec de la chaux ou de la baryte caustiques.

La trichlorobenzine est incolore, d'une densité de 1,45 à 7°, volatile sans décomposition, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, inattaquable par la potasse. Elle bout à 210°; la densité de sa vapeur est égale à 6,37.

Elle n'est pas attaquée par la distillation sur la baryte caustique. Le chlore, le brome et les acides ne la décomposent pas non plus.

§ 1341. *Tribromure de benzine*[2], $C^{12}H^6$, $3\,Br^2$. — Un mélange de brome et de benzine se concrète peu à peu au soleil, en produisant du tribromure de benzine. Celui-ci constitue une poudre blanche, inodore, insipide[3], très-peu soluble dans l'éther bouillant, qui la dépose, par l'évaporation spontanée, en cristaux microscopiques pulvérulents, formant des prismes obliques à base rhombe, très-aplatis.

Soumis à la distillation sèche, ce corps dégage du brome, de l'acide bromhydrique et une matière huileuse, tandis qu'une partie se sublime sans altération. La potasse alcoolique et la baryte caustique lui font éprouver la même décomposition qu'au trichlorure de benzine.

Dans l'action du brome sur la benzine brute, il se forme en outre une petite quantité de cristaux dont la nature est inconnue (*broméine*, $C^{20}H^6Br^4$? Laurent).

§ 1342. La *tribromobenzine*[3], $C^{12}H^3Br^3$, s'obtient par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur le tribromure de benzine. Suivant M. Laurent, elle cristallise dans l'éther en aiguilles lamelleuses très-fusibles et volatiles sans décomposition.

Suivant M. Mitscherlich, elle se présente sous la forme d'une huile très-odorante.

Dérivés nitriques de la benzine.

§ 1343. On connaît deux composés renfermant les éléments de

[1] Mitscherlich (1835), *loc. cit.* — Laurent, *loc. cit.*
[2] Mitscherlich (1835), *loc. cit.* — Laurent, *Revue scientif.*, V, 360.
[3] Mitscherlich (1835), *loc. cit.* — Laurent, *loc. cit.*

La binitrobenzine donne, par le sulfhydrate d'ammon nitraniline ou azoture de nitrophényle et d'hydrogène (sous l'influence prolongée du même agent réducteur, les nitriques de la nitraniline s'attaquent à leur tour pour l'azophénylamine ou semibenzidam (§ 1429).

Nous décrirons plus loin ces différents produits.

La nitrobenzine subit une réduction d'un autre ordre, la chauffe avec une solution alcoolique de potasse : o alors un composé, $C^{24}H^{10}N^2O^2$, auquel M. Zinin a don d'*azoxibenzide*, et qui renferme les mêmes proportions de d'hydrogène et d'azote que la nitrobenzine, mais moins d' par la distillation, l'azoxibenzide donne de l'*azobenzide* et de l'aniline. Il est difficile de se rendre compte de la f de ces produits.

Sous l'influence des corps réducteurs, tels que le su d'ammoniaque ou l'acide sulfureux, l'azoxibenzide et l'a se transforment en un alcali, la *benzidine :*

Azoxibenzide. . . .	$C^{24}H^{10}N^2O^2$,
Azobenzide.	$C^{24}H^{10}N^2$,
Benzidine.	$C^{24}H^{12}N^2$.

§ 1346. *Azoxibenzide*[1], $C^{24}H^{10}N^2O^2$. — Lorsqu'on dissout nitrobenzine dans 8 à 10 vol. d'alcool concentré, et qu' à cette solution un poids de potasse caustique et sèche poids de la nitrobenzine, le liquide prend une teinte brun chauffe jusqu'à bouillir. On agite bien le mélange, et l' tient l'ébullition pendant quelques minutes. Par le refroidi il s'y dépose quelquefois des cristaux bruns; on décante l surnageant, et l'on distille jusqu'à ce qu'il s'y soit formé d ches : la supérieure est brune, huileuse, et se concrète, ap ète décantée et lavée à l'eau, en une masse d'aiguilles b couche inférieure est une solution aqueuse de potasse caus carbonate et d'un autre sel de potasse brun et presque dans l'alcool[2].

On exprime les cristaux, et on les fait recristalliser dan ou l'éther; on peut aisément les décolorer en faisant p

[1] Zinin (1845), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVI, 96; LVII, 173. — Gerhardt, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 417.

[2] Le sel de potasse brun précipité, par les acides, d'abondants flocons no dont renferme probablement l'oxygène que la nitrobenzine a perdu pour oxibenzide.

courant de chlore dans leur solution alcoolique. Ils perdent alors promptement leur teinte brune et deviennent d'un jaune de soufre; ils s'obtiennent ainsi en aiguilles quadrilatères, brillantes; dans l'éther, ils prennent souvent, par l'évaporation spontanée, une longueur d'un pouce sur une demi-ligne d'épaisseur. Deux parties de nitrobenzine donnent sensiblement une partie et demie de produit pur.

L'azoxibenzide est dur comme du sucre, sans odeur ni saveur, et ne se dissout pas dans l'eau. Il est fort soluble dans l'alcool, et plus soluble encore dans l'éther.

Il fond à 36°, et se prend par le refroidissement en une masse radiée. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu, la potasse, l'ammoniaque liquide, n'y exercent aucune action.

Il résiste à l'action du chlore, tant en dissolution alcoolique qu'à l'état fondu. Il est attaqué par le brome, et donne un corps jaunâtre, très-peu soluble dans l'alcool, très-fusible, contenant probablement $C^{24}H^{9}BrN^{2}O^{2}$.

L'acide nitrique dilué ne l'attaque que fort peu, mais l'acide fumant le dissout à la température ordinaire, s'échauffe, dégage des vapeurs rouges, et produit un dérivé nitré.

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud l'azoxibenzide et paraît produire un acide copulé.

Soumis à la distillation sèche, l'azoxibenzide donne d'abord de l'aniline liquide, puis une masse butyreuse contenant de l'azobenzide.

Le sulfhydrate d'ammoniaque convertit l'azoxibenzide en benzidine; il en est de même de l'acide sulfureux.

§ 1347. L'*azoxibenzide nitré*[1], $C^{24}H^{9}(NO^{4})N^{2}O^{2}$, s'obtient lorsqu'on fait bouillir l'azoxibenzide avec de l'acide nitrique; il se produit ainsi une matière jaune, peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillant, où elle se dépose sous la forme de flocons cristallins jaunes. Cette matière cristallise encore mieux en petites aiguilles dans l'acide nitrique.

Elle s'attaque assez promptement par une solution de potasse alcoolique et chaude, en donnant une solution brun rouge, mais sans qu'il se dégage de l'ammoniaque. En étendant d'eau, on obtient un produit pulvérulent d'un rouge jaunâtre. On le lave à l'alcool, on le dessèche et on le fait dissoudre dans l'essence de

[1] Zinin (1845), *loc. cit.* — Laurent et Gerhardt, *loc. cit.*

térébenthine bouillante; la dissolution, filtrée bouillante immédiatement une poudre rouge-orangé cristalline. On l'essence, on jette sur un filtre et on lave à l'éther. L paraît renfermer 4 atomes d'oxygène de moins que le qui a servi à le former. Il est presque insoluble dans l'alc ther, et se décompose par la chaleur.

Si l'on prolonge l'action de la potasse alcoolique, la li vient d'un beau bleu; cette couleur est détruite par d'eau.

§ 1348. *Azobenzide*[1], $C^{24}H^{10}N^2$. — On obtient ce corps, temps que de l'aniline, par la distillation sèche de l'azox On peut le préparer en distillant simplement un mélange benzine et d'une solution alcoolique de potasse; l'azobenz vers la fin sous la forme d'une huile rouge qui se prend cristaux. On exprime ce produit entre du papier joseph, fait recristalliser dans l'éther.

Ce corps forme de belles paillettes d'un rouge jaunâtre solubles dans l'eau; l'alcool le dissout aisément, et le dép à l'état cristallisé. Il fond à + 65°, et bout à + 193°, en sans altération.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique le dissolvent; l'eau de nouveau de cette dissolution.

Il distille sans altération sur de la chaux potassée chauffé

Le sulfhydrate d'ammoniaque le convertit en benzidi est de même de l'acide sulfureux.

§ 1349. L'acide nitrique fumant, en agissant sur l'azo donne naissance à deux dérivés par substitution[2].

L'*azobenzide nitré*, $C^{24}H^8(NO^4)N^2$, s'obtient en traitant grammes d'azobenzide par l'acide nitrique fumant. On ch gèrement jusqu'à ce que la réaction s'opère; on retire la m feu, et on la laisse refroidir. Le corps nitré cristallise alo refroidissement en une masse composée d'aiguilles rouge cante l'acide, on lave d'abord avec de l'acide nitrique o puis avec un peu d'eau; on fait bouillir avec de l'alcool décante la dissolution de la partie non dissoute, qui peut un mélange de corps mononitré et de corps binitré. La di

[1] Mitscherlich (1834), *Ann. de Poggend.*, XXXII, 224. — Zinin, *loc. cit.* et Gerhardt, *loc. cit.*

[2] Zinin, *loc. cit.* — Laurent et Gerhardt, *loc. cit.*

alcoolique laisse déposer par le refroidissement de petites aiguilles légèrement pailletées; on les jette sur un filtre, et on les lave un peu avec de l'alcool et de l'éther pour dissoudre une petite quantité d'une matière huileuse.

L'azobenzide mononitré est d'un jaune orangé pâle; il fond en un liquide qui cristallise en rosaces par le refroidissement. Il est moins soluble dans l'alcool que l'azobenzide, mais plus soluble que l'azobenzide binitré; il est aussi plus fusible que ce dernier.

L'*azobenzide binitré*, $C^{24}H^{8}(NO^{4})^{2}N^{2}$, se produit lorsqu'on prolonge pendant quelques minutes l'action de l'acide nitrique fumant sur l'azobenzide. Par le refroidissement de la liqueur, le corps binitré, d'abord dissous, se dépose en cristallisant en aiguilles rouges. On décante l'acide, on lave avec de l'acide nitrique, puis avec de l'eau, et enfin avec de l'éther. On fait ensuite dissoudre le corps dans l'alcool bouillant; il cristallise par le refroidissement en petites aiguilles orangées; il cristallise encore mieux, en assez belles aiguilles, dans l'acide nitrique fumant. Il fond par la chaleur en un liquide rouge de sang, et cristallise en aiguilles par le refroidissement. Il est peu soluble dans l'alcool et l'éther.

L'azobenzide binitré est réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, et produit la diphénine (§ 1351):

$$\underset{\text{Azobenzide binitré.}}{C^{24}H^{8}(NO^{4})^{2}N^{2}} + 12\,HS = \underset{\text{Diphénine.}}{C^{24}H^{12}N^{4}} + 8\,HO + 12\,S.$$

§ 1350. *Benzidine*[1], $C^{24}H^{12}N^{2}$. — Cet alcali se produit par l'action des corps réducteurs sur l'azobenzide et sur l'azoxibenzide.

L'azobenzide se dissout dans l'alcool saturé de gaz ammoniaque avec une couleur orangée; quand on sature ce liquide par de l'hydrogène sulfuré, il se décolore, devient jaune, puis brun, et par la chaleur dépose beaucoup de soufre pulvérulent, en s'éclaircissant de nouveau. Le liquide bouillant, séparé du soufre, précipite des cristaux feuilletés et brillants, qu'on purifie en les dissolvant dans l'alcool bouillant et en ajoutant de l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien. Le précipité est lavé à l'alcool, puis dissous dans l'ammoniaque bouillante; on obtient ainsi des paillettes blanches et brillantes de benzidine.

On peut aussi obtenir cet alcali en traitant par l'acide sulfureux

[1] Zinin (1845) *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVI, 93; LVII, 173. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 328.

une dissolution alcoolique d'azobenzide ou d'azoxibenzide; il se précipite alors immédiatement du bisulfate de benzidine.

La benzidine est peu soluble dans l'eau froide, mais l'eau bouillante en dissout beaucoup; l'alcool et l'éther la dissolvent encore mieux. Elle est sans odeur; ses dissolutions ont une saveur âcre, alcaline et poivrée. Elle fond à 108° et bout à une température plus élevée, en se décomposant en partie.

Elle forme, avec les acides, des sels parfaitement déterminés qui sont décomposés par l'ammoniaque, ainsi que par les alcalis fixes.

Le chlore décompose la benzidine, ainsi que les sels de cet alcali, en solution aqueuse ou alcoolique; la solution prend quelquefois une teinte indigo fugitive, qui devient d'un brun foncé, en même temps qu'il se précipite une grande quantité d'une poudre cristalline, couleur de cinabre, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

Les *sels de benzidine*[1] cristallisent généralement fort bien, et précipitent en blanc par les alcalis caustiques ou carbonatés.

Le *bichlorhydrate de benzidine*, $C^{24}H^{12}N^2$, 2 HCl est très-soluble dans l'eau, plus soluble encore dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. Il cristallise en feuillets rhombes, minces, brillants et inaltérables à l'air.

Le *chloromercurate* constitue des feuillets brillants, solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *bichloroplatinate*, $C^{24}H^{12}N^2$, 2 ($HCl,PtCl^2$), est jaune et cristallin, peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'éther. L'eau bouillante le décompose.

Le *bisulfate*, $C^{24}H^{12}N^2$, S^2O^6, 2 HO, est presque insoluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool; aussi l'acide sulfurique précipite-t-il les solutions de benzidine, pas trop étendues, à l'état d'une poudre blanche, sans éclat. Si la solution est très-étendue, le précipité possède un éclat argentin, et se compose d'écailles microscopiques.

Le *phosphate* est presque aussi insoluble que le bisulfate.

Le *nitrate* cristallise en feuillets rectangulaires, solubles dans l'eau. L'acide nitrique concentré détruit l'alcali.

Le *bioxalate*, $C^{24}H^{12}N^2$, C^4O^6, 2 HO, est un sel blanc, cristallisé en

[1] M. Zinin représente la benzidine par la moitié de la formule que j'adopte, et considère comme neutres les sels que j'envisage comme acides.

aiguilles soyeuses et radiées, assez peu solubles dans l'alcool et l'eau.

L'*acétate* forme des paillettes allongées, minces et brillantes, fort solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *tartrate* constitue des lames semblables à la benzidine, mais beaucoup plus solubles dans l'eau.

§ 1351. La *diphénine*[1], $C^{24}H^{12}N^4$, est un alcali qui se produit par la réduction de l'azobenzide binitré. On verse de l'alcool sur l'azobenzide binitré et du sulfhydrate d'ammoniaque; on fait bouillir, on chasse une partie de l'alcool, on étend d'eau, on verse un léger excès d'acide chlorhydrique, on filtre et l'on précipite à chaud l'alcali par l'ammoniaque. La diphénine se précipite ainsi à l'état cristallisé. On la purifie en la faisant cristalliser dans l'éther. Un autre moyen de purification consiste à verser de l'acide sulfurique sur l'alcali; il se produit ainsi un bisulfate insoluble dans l'eau froide; on lave celui-ci à l'eau et à l'alcool, on le dissout ensuite dans l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique, et l'on précipite la dissolution par l'ammoniaque.

La diphénine est jaune. Les acides nitrique et chlorhydrique la dissolvent avec une couleur rouge.

Le *bichloroplatinate*, $C^{24}H^{12}N^4$, 2 ($HCl,PtCl^2$), s'obtient sous la forme d'un beau précipité cramoisi foncé, lorsqu'on verse du bichlorure de platine dans une solution de diphénine dans l'acide chlorhydrique.

Le *bisulfate* est insoluble dans l'eau froide.

Dérivés sulfuriques de la benzine.

§ 1351[a]. Nous décrirons plus loin (§ 1403), sous le titre de SULFITES DE PHÉNYLE, les produits de l'action de l'acide sulfurique sur la benzine.

ACIDE PHÉNIQUE.

Syn. : hydrate de phényle, phénol, acide carbolique, alcool phénique.

Composition : $C^{12}H^6O^2 = C^{12}H^5O, HO$.

§ 1352. Ce corps[2] se rencontre en quantité considérable dans

[1] LAURENT et GERHARDT (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 417.
[2] RUNGE (1834), *Ann. de Poggend.*, XXXI, 69; XXXII, 308. — LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 195.

[illegible] huile du gaz de l'éclairage[1] par la houille (Runge, 1[illegible]
[illegible] se produit[2] par le dédoublement de l'acide salicyliqu[illegible]
[illegible]luence de la chaux ou de la baryte caustiques (Gerhar[illegible]

$$C^{14}H^{6}O^{6} = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{6}O^{2};$$

Ac. salicyliq. Ac. phéniq.

[illegible] il se forme aussi dans la distillation sèche du benjoin ([illegible]
[illegible] de la resine de *Xanthorrhœa hastilis*, dite gomme jaune [illegible]
[illegible] quinique (Wœhler), du chromate de pélosine (Bœd[illegible]
[illegible] On le trouve en petite quantité parmi les produits qu'[illegible]
[illegible] en faisant passer de l'alcool ou de l'acide acétique dan[illegible]
[illegible] chauffé au rouge (Berthelot).

[illegible] C'est à l'acide phénique que le castoréum doit son o[illegible]
[illegible] [illegible]ère (Wœhler). L'urine de vache, de cheval, et d'h[illegible]
[illegible] [illegible]ne également des quantités sensibles d'acide phéni[illegible]
[illegible] [illegible]er[illegible].

[illegible] La créosote du commerce est souvent presque entière[illegible]
[illegible] [illegible] d'acide phénique.

[illegible] Voici le procédé indiqué par Laurent pour l'extract[illegible]
[illegible] [illegible] des huiles du goudron de houille. On fractionne [illegible]
[illegible] [illegible]ment de la distillation du goudron, et l'on recueille [illegible]
[illegible] [illegible] qui bouillent entre 150 et 200°. On y verse e[illegible]
[illegible] [illegible] de potasse caustique saturée à chaud, ainsi que [illegible]
[illegible] [illegible] en poudre. Aussitôt l'huile se prend en une mass[illegible]
[illegible] [illegible]lline; on en décante les parties liquides, et l'on di[illegible]
[illegible] [illegible] la partie solide. Il se produit ainsi deux couches, l'[illegible]
[illegible] [illegible], l'autre plus pesante et aqueuse. On sépare c[illegible]
[illegible] [illegible] [illegible]lise par de l'acide chlorhydrique; une nouv[illegible]
[illegible] [illegible] en liberté. Après l'avoir mise en digestio[illegible]
[illegible] [illegible] de calcium, on la soumet à la distillation, et [illegible]
[illegible] [illegible]lement, de manière à la solidifier en partie [illegible]
[illegible] [illegible] cristaux. On conserve ceux-ci à l'abri du c[illegible]

[illegible] [illegible] phénique est solide, incolore, cristallisé en lo[illegible]
[illegible] [illegible] appartiennent probablement au système rhoml[illegible]
[illegible] [illegible] [illegible]eur de fumée, comme la créosote. Il enti[illegible]
[illegible] [illegible] à 43°, et bout entre 187 et 188°; la moinc[illegible]

[illegible] [illegible] de phénique; en grec, φαίνω veut dire j'éclaire.
[illegible] [illegible] [illegible]., X, 210.
[illegible] [illegible] [illegible]. u. *Pharm.*, LXVII, 360; LXXVII, 17.

midité liquéfie les cristaux. Sa densité est de 1,065 à + 18°; rougit pas le tournesol, et fait sur le papier des taches grasses lisparaissent peu à peu. Il est peu soluble dans l'eau; l'alcool ther le dissolvent en toutes proportions. Il se dissout égale- t très-bien dans l'acide acétique concentré.

peut distiller sur l'acide phosphorique fondu sans subir d'al- ion. L'acide sulfurique concentré le dissout avec dégagement aleur et sans se colorer, en produisant de l'acide phényl-sulfu- (§ 1408).

acide nitrique concentré l'attaque avec une violence ex- e; chaque goutte d'acide qu'on y laisse tomber produit un sement comme un fer rouge qu'on plongerait dans l'eau, et l'ébullition on obtient de l'acide trinitrophénique ou picrique 373); une réaction moins énergique produit de l'acide nitro- ique (§ 1366) ou binitrophénique (§ 1369). L'acide chromique ux colore immédiatement en noir l'acide phénique.

uand on plonge dans la solution de l'acide phénique un co- de pin, et qu'on trempe ensuite celui-ci dans l'acide chlorhy- ie ou nitrique, le bois se colore en bleu par la dessiccation r[1].

ammoniaque liquide ne dissout pas l'acide phénique, mais -ci absorbe l'ammoniaque gazeuse. Le produit, maintenu pen- quelque temps à une température élevée, dans un tube scellé lampe, se convertit en partie en eau et en aniline (§ 1411):

$$\underset{\text{Ac. phéniq.}}{C^{12}H^6O^2} + NH^3 = 2\,HO + \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7N}.$$

potassium l'attaque d'abord lentement; à l'aide d'une douce eur, l'action devient plus rapide; il se dégage alors de l'hy- ène, et l'on obtient du phénate de potasse cristallisé en ai- es. La potasse solide se combine également avec l'acide phé- e en produisant ce sel. La potasse liquide dissout l'acide phé- e.

n peut distiller l'acide phénique sur un excès de potasse, de x ou de baryte caustiques, sans qu'il y ait décomposition.

chlore et le brome attaquent l'acide phénique en donnant rents dérivés par substitution (§ 1358 et 1362).

[1] ette réaction n'offre rien de caractéristique, car, suivant M. Wagner (*Journ. f. Chem.*, LII, 451), le bois de pin, simplement humecté d'acide chlorhydrique sé ensuite au soleil, se colore bien souvent en bleu, en violet ou en vert.

L'analyse de la créosote a donné les nombres suivants

	Ettling.		Gorup.				Deville [1].			V
Carbone. . .	75,72	76,58	75,22	75,72	74,78	74,68	72,30	72,54	72,92	72,48
Hydrogène. .	7,00	7,57	7,34	7,94	7,98	7,84	7,60	7,60	8,16	7,04
Oxygène. . .	16,48	17,00	16,34	16,34	17,24	17,48	20,10	19,86	19,92	20,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	1

M. Gorup représente ces résultats par la formule C[illegible] manque de contrôle (calcul : carbone, 76,47 ; hydrogè La formule de M. Vœlckel, $C^{24}H^{14}O^{5}$, ne présente pas pl rantie (calcul : carbone, 72,72 ; hydrogène, 7,07).

La créosote brûle avec une flamme fuligineuse.

Elle ne conduit pas l'électricité.

Elle est peu soluble dans l'eau ; elle se mêle en toute tions avec l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le na ther acétique. Elle dissout, surtout à chaud, le phosphore et le sélénium. Elle dissout également l'acide oxaliqu tartrique, l'acide citrique, l'acide benzoïque, l'acide stéa matières grasses, etc.

Les résines et les matières colorantes se dissolvent aisé la créosote. Celle-ci forme à froid une dissolution roug avec la cochenille, rouge foncée avec le sang dragon, r le santal rouge, jaune pâle avec le santal citrin, pourp avec l'orseille, jaune avec la garance, jaune d'or avec Mise en contact avec l'indigo, elle dissout à chaud la m lorante, qui s'en précipite par l'addition de l'alcool et Elle dissout à peine le caoutchouc par l'ébullition.

L'acide acétique de 1,070 se mêle avec la créosote proportions (Reich.; l'acide acétique ordinaire ne la diss partie, Gorup; il dissout entièrement la créosote pure,

L'acide chlorhydrique aqueux ne la dissout pas mieux

[1] J'extrais les analyses de M. Deville d'une thèse publiée par ce chimis l'une d'elles (la troisième) a été faite sur de la créosote préparée par M. l lui-même, les deux autres ont été faites sur des produits fabriqués par P résultats de ces analyses diffèrent beaucoup de ceux de MM. Ettling et G s'accordent pas non plus avec la formule $C^{28}H^{16}O^{4}$ adoptée plus tard par mais ils sont assez rapprochés des nombres obtenus par M. Voelckel. (C bone, 77,78 ; hydrogène, 7,40). Les analyses sur lesquelles se fonde cette c mule, n'ont pas été publiées, à ma connaissance du moins.

M. Staedeler (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVII, 25) déduit des M. Ettling les rapports $C^{24}H^{14}O^{4}$. (Calcul : carbone, 75,79 ; hydrogène, 7,

[2] M. Voelckel considère comme impure la créosote analysée par MM. Gorup. Selon lui, la créosote pure se dissout entièrement dans l'acide ac nique, ainsi que dans la potasse diluée.

la distillation, le résidu, en se carbonisant, donnerait des produits empyreumatiques qui entraveraient la purification de la matière. La liqueur recueillie dans les récipients contient de l'huile et de l'eau acide; on rejette celle-ci, et on soumet l'huile à une nouvelle distillation, en ne recueillant que les parties plus pesantes que l'eau. Celles-ci renferment le plus de créosote; on les lave avec du carbonate de soude, et on les soumet à la rectification dans une cornue de verre; on rejette encore les parties plus légères que l'eau qui passent à la distillation. Ensuite on fait dissoudre l'huile pesante dans une solution de potasse caustique d'une densité de 1,12. La réaction s'opère avec dégagement de chaleur et la potasse dissout toute la créosote, tandis que les huiles hydrocarburées restent en grande partie à l'état insoluble. Après avoir décanté ces dernières, on verse la solution alcaline dans une capsule ouverte, et on la porte lentement à l'ébullition; ceci a pour but de résinifier, par l'absorption de l'oxygène, une matière étrangère dissoute dans la potasse; après le refroidissement du mélange, on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, qui met la créosote en liberté. Celle-ci n'est pas encore entièrement pure : il faut, pour l'avoir dans cet état, la distiller à plusieurs reprises avec de l'eau légèrement alcaline, la reprendre par de la potasse concentrée, enlever les parties huileuses insolubles, décomposer la solution alcaline par l'acide sulfurique étendu, rectifier par la distillation avec de l'eau la créosote mise en liberté, et répéter ces opérations jusqu'à ce que la matière se dissolve dans la potasse sans laisser de matière huileuse. Finalement on distille la créosote seule, en rejetant les premières portions, qui sont aqueuses, et en recueillant l'huile qui bout d'une manière constante à 203°. On dessèche cette huile sur du chlorure de calcium.

§ 1354. La créosote se présente sous la forme d'une huile incolore, transparente, douée d'un fort pouvoir réfringent. Son odeur est désagréable, pénétrante, semblable à celle de la viande fumée. Sa saveur est brûlante et très-caustique. Sa pesanteur spécifique est de 1,037 à 20° (Reichenbach; de 1,040 à 11°,5, Gorup; de 1,076 à 15°,5, Vœlckel). Elle ne se congèle pas par un froid de — 27°. Elle bout à 203° (Reich., entre 203°,5 et 208°, Gorup), et distille en plus grande partie sans altération. A l'état de pureté, elle ne se colore pas à l'air.

Les bisulfites alcalins n'agissent pas sur la créosote.

Un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide su
t un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfu
nient la créosote, en produisant, en petite quantité,
egeres d'une odeur aromatique et probablement de l'acide
Le peroxyde de plomb puce n'exerce aucune action sur l
e la créosote dans l'acide acétique.

Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique don
nnent des produits particuliers sur lesquels nous re
[illegible].

Beaucoup de sels se dissolvent à chaud dans la créosot
[illegible] à l'état cristallisé par le refroidissement; tels so
[illegible] de potasse, de soude, d'ammoniaque, de plomb,
[illegible] chlorures de calcium et d'étain.

L'acétate de plomb n'est pas précipité par la créosote
[illegible] de plomb donne une masse sirupeuse, contenant
[illegible]. Un mélange de sous-acétate de plomb et d'am
[illegible] des précipités d'une composition variable (48,3
[illegible] l'oxyde et quelquefois emplastiques (Gorup).

Le nitrate d'argent se réduit à chaud par la créosote,
[illegible] un beau miroir métallique. Si l'on fait tomber
[illegible] de la créosote sur de l'oxyde d'argent récemment
[illegible] au point de s'enflammer et de produire u
[illegible] de l'argent réduit, il se produit, dans ces circo
[illegible] d'argent, ainsi que des produits résineux.

[illegible] d'or, de platine et de mercure, ainsi que les p
[illegible] sont également réduits par la créosote.

[illegible] M. Deville, la créosote colore en bleu un
[illegible] d'eau contenant une trace de sel ferrique;
[illegible] le perchlorure de fer ne produit aucun cha
[illegible] pure, et l'on n'obtient de coloration
[illegible] qu'avec l'acide phénique.

[illegible] Ainsi que nous l'avons dit, c'est à la créosote
[illegible] et l'acide pyroligneux doivent la proprié
[illegible] antiseptiques, c'est-à-dire de préserver de la putréfa
[illegible] animales. Lorsqu'on met de la viande fraîche
[illegible] de créosote, qu'on l'en retire au bout d'u
[illegible] une heure, on peut ensuite l'exposer au so

[illegible] exigerait 35,1 p. c. d'oxyde de plomb.

L'acide sulfurique concentré se mêle avec elle en s'échauffant légèrement, et en donnant une liqueur pourpre; celle-ci, étant étendue d'eau et saturée par le carbonate de baryte, donne un sel soluble qui se décompose déjà pendant l'évaporation. L'acide nitrique concentré attaque énergiquement la créosote en produisant une résine brune; si l'on fait bouillir le mélange, on obtient beaucoup d'acide oxalique (Gorup; avec l'acide nitrique étendu et bouillant, on obtient de l'acide picrique, de l'acide oxalique, et une résine brune, qui, traitée ultérieurement par l'ammoniaque et l'acide nitrique, donne de l'acide picrique et deux autres acides nitrogénés, formant avec l'ammoniaque des lames et des aiguilles; Laurent). L'acide borique cristallisé se dissout en grande quantité dans la créosote bouillante, et se dépose, par le refroidissement, à l'état pulvérulent.

L'ammoniaque concentrée dissout la créosote déjà à froid; la solution ammoniacale perd tout l'alcali par l'évaporation au bain-marie.

La potasse caustique dissout également la créosote; la potasse solide donne avec elle une combinaison liquide, et une autre combinaison cristallisée en paillettes[1]. La solution potassique brunit au bout de quelque temps; si on la fait bouillir, toute la créosote s'en dégage. Lorsqu'on distille cette substance avec une solution alcoolique de potasse, elle se décompose en partie, et il passe avec l'alcool une huile aromatique. La potasse en fusion décompose également la créosote. Il en est de même de la chaux vive; si l'on distille le mélange, il passe une huile d'une odeur agréable, un peu plus volatile que la créosote, et qui présente quelque analogie avec le *capnomore*[2] de M. Reichenbach.

Le potassium attaque la créosote en dégageant de l'hydrogène, et en épaississant la liqueur.

Le chlore attaque la créosote avec dégagement d'acide chlorhydrique; on obtient un liquide chloré, en partie résinifié, et qui se décompose à la distillation. Le brome est absorbé en grande quantité par la créosote (et donne un acide cristallisé représentant de la créosote dans laquelle la moitié de l'hydrogène est remplacé par son équivalent de brome, Deville). L'iode se dissout dans la créosote avec une couleur brune.

[1] M. Gorup n'a pas pu obtenir de combinaison cristallisée.
[2] Reichenbach, *Journ. f. prakt. Chem.*, 1, 1.

Les bisulfites alcalins n'agissent pas sur la créosote.

Un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, et un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique résinifient la créosote, en produisant, en petite quantité, des huiles légères d'une odeur aromatique et probablement de l'acide formique. Le peroxyde de plomb puce n'exerce aucune action sur la solution de la créosote dans l'acide acétique.

Le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique donnent naissance à des produits particuliers sur lesquels nous reviendrons (§ 1356).

Beaucoup de sels se dissolvent à chaud dans la créosote, et s'en séparent à l'état cristallisé par le refroidissement; tels sont les acétates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de plomb, de zinc, les chlorures de calcium et d'étain.

L'acétate de plomb n'est pas précipité par la créosote; le sous-acétate de plomb donne une masse sirupeuse, contenant 33,8 p. c. d'oxyde[1]. Un mélange de sous-acétate de plomb et d'ammoniaque donne des précipités d'une composition variable (48,3 — 67,7) p. c. d'oxyde et quelquefois emplastiques (Gorup).

Le nitrate d'argent se réduit à chaud par la créosote, en produisant un beau miroir métallique. Si l'on fait tomber goutte à goutte de la créosote sur de l'oxyde d'argent récemment précipité, elle s'échauffe au point de s'enflammer et de produire une explosion; outre de l'argent réduit, il se produit, dans ces circonstances, de l'oxalate d'argent, ainsi que des produits résineux.

Les sels d'or, de platine et de mercure, ainsi que les permanganates, sont également réduits par la créosote.

D'après M. Deville, la créosote colore en bleu une grande quantité d'eau contenant une trace de sel ferrique; suivant M. Gorup, le perchlorure de fer ne produit aucun changement dans la créosote pure, et l'on n'obtient de coloration bleue ou violacée qu'avec l'acide phénique.

§ 1355. Ainsi que nous l'avons dit, c'est à la créosote que l'eau de goudron et l'acide pyroligneux doivent la propriété d'agir comme antiseptiques, c'est-à-dire de préserver de la putréfaction les substances animales. Lorsqu'on met de la viande fraîche dans de l'eau chargée de créosote, qu'on l'en retire au bout d'une demi-heure ou d'une heure, on peut ensuite l'exposer au soleil sans

[1] La formule $C^{28}H^{15}PbO^{4}$ exigerait 35,1 p. c. d'oxyde de plomb.

qu'elle entre en putréfaction ; elle se durcit dans l'espace de quelques jours, prend une odeur agréable de bonne viande fumée, et sa couleur passe au rouge brun. Il est probable que cette action de la créosote tient à la promptitude avec laquelle cette substance coagule l'albumine : en effet, si dans une solution aqueuse et étendue de blanc d'œuf on verse une seule goutte de créosote, elle s'entoure immédiatement de pellicules blanches d'albumine coagulée. L'albumine du sang en éprouve le même effet.

C'est sans doute encore à la même cause qu'il faut attribuer l'action énergique que la créosote exerce sur les tissus vivants. Lorsqu'on verse de la créosote sur la peau, elle détruit l'épiderme ; mise sur la langue, elle occasionne une vive douleur. Des insectes, des poissons, plongés dans une solution de créosote, ne tardent pas à périr ; les plantes meurent aussi quand on les arrose avec cette solution.

La créosote est employée en médecine contre la carie des dents. On s'en sert aussi pour arrêter les hémorrhagies, mais c'est surtout dans le traitement de certains ulcères, et même du cancer du sein, qu'elle a produit de bons effets. On a également préconisé l'emploi de la créosote, mêlée à de la vapeur d'eau, sous forme de fumigations, pour la guérison des suppurations de la trachée artère et des bronches.

§ 1356. M. Gorup-Besanez a découvert plusieurs nouveaux produits de décomposition de la créosote. Ces produits, quoique imparfaitement connus, démontrent cependant que l'acide phénique et la créosote sont deux corps bien distincts.

Lorsqu'on fait agir sur la créosote, à une douce chaleur, du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, il s'opère bientôt une réaction violente ; la matière se boursoufle considérablement, et l'on obtient une masse rouge et visqueuse, tandis qu'il se dégage une substance odorante qui excite le larmoiement. Si l'on maintient la réaction pendant quelques jours, et qu'on l'arrête ensuite quand on observe un abondant dégagement de chlore, le produit se compose d'une masse emplastique, entièrement remplie de paillettes jaunes A (*hexachlorxylon*). On la traite à froid par de l'alcool, tant que ce liquide se colore ; les paillettes restent en grande partie à l'état insoluble, tandis que l'alcool se charge d'une matière résineuse, ainsi que d'une substance B cristallisant en larges tables rhomboïdales (*pentachlorxylon*).

Les paillettes A et les tables rhomboïdales B sont deux corps chlorés particuliers.

On purifie le corps A par la cristallisation dans l'alcool bouillant. Il s'obtient ainsi sous la forme de paillettes dorées, très-brillantes, composées de petits rhombes microscopiques très-aigus; il est très-léger, et se sublime entre 180 et 190°. Il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans environ 171 p. d'alcool bouillant de 0,82, très-soluble dans l'éther, soluble dans l'acide acétique bouillant. Il a donné à l'analyse :

	Analyse.				$C^{16}H^4Cl^4O^4$.
Carbone. . .	36,78	36,65	36,78	36,69	35,0
Hydrogène. .	1,59	1,54	1,51	1,53	1,4
Chlore. . . .	50,62	50,53	»	»	51,8
Oxygène. . .	»	»	»	»	11,8
					100,0

M. Gerup représente ces résultats par la formule $C^{16}H^8Cl^4O^6$, mais les rapports $C^{16}H^4Cl^4O^4$ me paraissent plus vraisemblables, ces rapports faisant du corps A un homologue du chloranile ou quinone quadrichlorée (§ 1461), qui présente avec lui la plus grande analogie de caractères.

L'acide chlorhydrique n'attaque pas le corps A : l'acide nitrique le dissout à chaud sans altération ; l'acide sulfurique concentré le décompose. L'ammoniaque et la potasse caustique le dissolvent avec une couleur rouge brun, sans donner de produit cristallisé ; la solution alcaline précipite par les acides une substance brunâtre amorphe.

Quant aux tables rhomboïdales B, elles sont de couleur dorée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool dilué et bouillant, très-solubles dans l'éther. Elles se comportent avec les alcalis comme le corps A. Elles ont donné à l'analyse :

	Analyse.	$C^{12}H^2Cl^2O^4$
Carbone.	39,70	40,0
Hydrogène.	1,01	2,0

M. Gerup représente les résultats précédents par la formule $C^{16}H^4Cl^4O^4$; je préfère les rapports $C^{12}H^2Cl^2O^4$, qui font du corps B un homologue de la quinone trichlorée (§ 1461).

Lorsqu'on délave le corps A dans l'eau, et qu'on fait passer du gaz sulfureux dans la liqueur, les paillettes dorées se transforment en prismes quadrilatères d'un blanc brunâtre. Si l'on dissout ceux-

ci dans un mélange d'alcool et d'éther, on obtient une solution jaunâtre qui se fonce peu à peu, et dépose, par l'évaporation spontanée, deux espèces de cristaux : de longues aiguilles violet foncé, et des prismes de couleur blonde. Ces derniers ont donné à l'analyse sensiblement le même carbone que le corps A, mais plus d'hydrogène (2,23 — 2,39 p. c.) D'après cela, il paraît exister, entre ces produits et le corps A, les mêmes relations qu'entre les quinones chlorées et les hydroquinones chlorées.

L'étude des combinaisons précédentes aurait besoin d'être reprise avec soin.

Dérivés métalliques de l'acide phénique. Phénates.

§ 1357. L'acide phénique peut se combiner avec les bases alcalines, la baryte, la chaux, l'oxyde de plomb; mais les produits sont peu stables.

Le *phénate de potasse* cristallise en aiguilles blanches très-solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau ; il peut s'obtenir anhydre quand on chauffe du potassium dans l'acide phénique. Les acides minéraux en séparent l'acide phénique.

L'acide phénique dissout le carbonate de potasse, sans en déplacer l'acide carbonique.

Le *phénate de baryte*, $C^{12}H^5BaO^2 + 3$ aq., forme une croûte cristalline, renfermant 42,48 p. c. de baryte.

Le *phénate de plomb* s'obtient sous la forme d'une masse blanche lorsqu'on fait bouillir l'acide phénique avec de la litharge, et qu'on ajoute au produit quelques gouttes d'alcool. Il se dissout en petite quantité dans l'alcool bouillant.

Dérivés chlorés de l'acide phénique.

§ 1358. *Acide bichlorophénique*[1], ou acide chlorophénésique, $C^{12}H^4Cl^2O^2$. — Ce composé se produit, avant l'acide trichlorophénique, par l'action du chlore sur l'hydrate de phényle. On peut le préparer avec l'huile de goudron. Il est huileux et se volatilise sans décomposition. L'eau ne le dissout pas, mais il est fort soluble dans l'alcool et l'éther. Avec l'acide nitrique bouillant il

[1] LAURENT (1836), *Ann. de Chim et de Phys.*, LXIII, 27 ; *ibid.*, (3), III, 210.

[illegible] une matière cristalline très-volatile. Le chlore le transforme en acide trichlorophénique.

Si l'on verse de l'ammoniaque sur l'acide bichlorophénique, il se solidifie entièrement en une matière cristalline; la combinaison repoussée à l'air perd peu à peu l'ammoniaque qu'elle renferme, en redevenant huileuse; mais elle se solidifie de nouveau quand on y ajoute de l'ammoniaque; la combinaison est soluble dans l'eau.

§ 1[illegible]. *Acide trichlorophénique*, acide chlorophénisique ou chlorindopétique, $C^{12}H^{3}Cl^{3}O^{2}$. — Il se produit par l'action du chlore sur l'hydrate de phényle, et l'acide bichlorophénique, ainsi que par l'action du même agent, en présence de l'eau, sur l'indigo, l'aniline, la salicienne. On l'obtient également en décomposant l'hydrate de phényle par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique.

On peut aussi le préparer en faisant passer du chlore dans l'huile de goudron, bouillant entre 170 et 190°. On pourrait continuer l'action de ce gaz jusqu'à ce qu'on vît l'huile se solidifier; mais il vaut mieux, après un jour ou deux, suivant la masse sur laquelle on opère et suivant la vitesse du courant de chlore, soumettre [illegible] Cette opération doit être faite [illegible], car l'odeur [illegible] et se fait [illegible] d'acide [illegible] sections [illegible] grande [illegible] huile [illegible] et cris- [illegible] dissoudre [illegible] ammoniaque [illegible] de [illegible]

l'eau, on porte le tout à l'ébullition et l'on filtre. Le trichlorophénate d'ammoniaque est peu soluble et cristallise par le refroidissement; on le redissout dans l'eau, et l'on y verse de l'acide chlorhydrique. Il se forme alors un dépôt blanc et volumineux qu'il suffit de laver et de distiller.

On obtient aussi l'acide trichlorophénique en distillant la masse orangée qui se produit par l'action du chlore sur l'indigo bleu; il passe ainsi un mélange de trichloraniline et d'acide trichlorophénique, qu'on soumet à une nouvelle distillation avec une lessive de potasse. Celle-ci retient l'acide trichlorophénique; on exprime le résidu, on l'abandonne au contact de l'air pour que la potasse libre qu'il renferme puisse se carbonater, on le fait ensuite dissoudre dans une petite quantité d'alcool bouillant, et on filtre le mélange. La solution alcoolique dépose, par le refroidissement, de longues aiguilles de trichlorophénate de potasse; on dissout ces cristaux dans l'eau, et on les précipite par l'acide chlorhydrique.

Un autre moyen de préparer l'acide trichlorophénique consiste à faire passer du chlore dans une solution concentrée de saligénine (§ 1593). On introduit le liquide dans un ballon, et l'on y dirige le courant de chlore, en agitant le mélange pour faciliter l'absorption du gaz. Il se précipite une matière résineuse d'abord jaune, puis orangée, et finalement on voit apparaître un dépôt cristallin blanc et volumineux. Le produit principal de la réaction est solide et cristallin, mais il renferme des quantités variables d'une matière oléagineuse rougeâtre qui communique sa couleur à toute la masse. On distille tout le produit trois ou quatre fois avec de l'acide sulfurique, de manière à charbonner la plus grande partie de la matière oléagineuse; finalement, il ne distille que de l'acide trichlorophénique cristallisé.

L'acide trichlorophénique est à peine soluble dans l'eau froide; il est doué d'une odeur pénétrante très-tenace. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; il est également fort soluble dans les essences et dans les huiles grasses. Il cristallise, tant par voie de dissolution que par sublimation, en aiguilles d'une grande ténuité ou en prismes appartenant au système rhombique.

et cristallise, par le refroidissement, en feuilles de fougère; à une température plus élevée, elle distille sans altération et se sublime en aiguilles.

La chloralbine renferme $C^{12}H^{6}Cl^{2}$. L'acide nitrique et l'acide sulfurique ne l'attaquent pas à chaud.

Combinaison ordinaire. ∞ P. ∞ P ∞. o P. Inclinaison d
∞ P : ∞ P = 110° : ∞ P : ∞ P ∞ = 145°). A la température
naire, l'acide fumin se hérisse d'aiguilles semblables à
sissure : il fond à 44° (Laurent : à 58°, Piria). Par le re
ment, on peut l'obtenir en prismes microscopiques droit
rectangulaire. Il bout vers 250° et distille sans altération
nitrique bouillant le convertit en une substance rouge
devient cristalline par une ébullition prolongée[1]. L'acide s
fumant le dissout très-bien à chaud ; par le refroidisse
liqueur se prend en une masse composée d'aiguilles ; un
d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse le con
chloranile $C^{12}Cl^4O^4$.

§ 1560. Les *trichlorophénates métalliques* donnent à la di
de l'acide trichlorophénique, en laissant un mélange de
et de chlorure. Ils brûlent avec une flamme fuligineus
de vert. Leur solution donne, par l'acide nitrique, un
volumineux d'acide trichlorophénique.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{12}H^4(NH^4)ClO^2$, cristallise en
et présente une légère réaction alcaline.

Le *sel de potasse* forme des aiguilles très-solubles.

Le *sel de soude* se présente sous la forme d'aiguilles
très-solubles.

Le *sel de baryte* s'obtient, sous la forme d'un précipité
gélatineux, par le mélange d'une solution concentrée de tr
phénate d'ammoniaque avec une solution également co
de chlorure de baryum ; si les solutions sont étendues, on n
pas de précipité ; si l'on mêle les deux dissolutions bo
et concentrées, il se forme un sel cristallisé en longues a

Le *sel de chaux* est un précipité blanc et gélatineux q
produit qu'avec des solutions concentrées de trichloro
d'ammoniaque et de chlorure de calcium.

Le *sel de nickel* est un précipité verdâtre.

Le *sel de cobalt* est un précipité rougeâtre.

Le *sel de cuivre* s'obtient sous la forme d'un précipi

[1] M. Laurent appelle ce produit *chlorophényle*. Il est cristallisé en paillet
insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool et l'éther. Il se sublime en
dorées, très-brillantes. Il a donné à l'analyse :

Carbone. . .	37,81	37,1
Hydrogène. .	1,88	1,8
Chlore. . . .	54,30	»

rouge, si l'on verse le trichlorophénate d'ammoniaque dans un sel de cuivre; le précipité est insoluble dans l'alcool, et s'y dépose en aiguilles brillantes.

Le *sel ferreux* est un précipité bleu. Le *sel ferrique* est un précipité rougeâtre.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc.

Le *sel d'argent* est un précipité jaune serin.

Le *sel mercureux* et le *sel mercurique* constituent des précipités blancs.

§ 1361. *Acide quintichlorophénique*[1], chlorophénusique ou chlorindoptique chloré, $C^{12}Cl^5HO^2$. — Il se produit par l'action du chlore sur une solution alcoolique d'acide trichlorophénique, de chlorisatine ou de bichlorisatine.

Pour le préparer, on fait passer du chlore dans de l'alcool de 80 centièmes, bouillant et contenant, soit en solution, soit en suspension, de la chlorisatine et de la bichlorisatine, jusqu'à ce que le précipité épais et huileux n'augmente plus; on lave ce précipité à l'eau (pour en extraire le chlorhydrate d'ammoniaque), et on l'épuise à froid par de l'alcool, qui laisse intacte la plus grande partie du chloranile; on ajoute de l'eau à la solution alcoolique. de manière à en précipiter une substance résineuse, et l'on dissout celle-ci à chaud dans la potasse caustique; il se dépose alors, par le refroidissement, des cristaux de quintichlorophénate de potasse, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans la potasse où ils sont peu solubles. Enfin on précipite le sel de potasse par l'acide chlorhydrique.

L'acide quintichlorophénique se précipite sous la forme de flocons blancs, qui cristallisent, dans l'huile de naphte, à l'état de prismes droits rhomboïdaux, tronqués sur les arêtes latérales aiguës ($\infty P : \infty P = 110°$ environ). Il est moins fusible que l'acide trichlorophénique. Il est aussi moins volatil; toutefois, lorsqu'on le distille avec de l'eau, il se sublime en longues aiguilles. Son odeur ressemble à celle de l'acide trichlorophénique, mais elle est plus agréable.

Le *sel d'ammoniaque* forme des groupes de lamelles, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de potasse* constitue des aiguilles ou des prismes rhom-

[1] Erdmann (1841), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXII, 272. — Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 497.

boïdaux. Il ne précipite ni les sels de *chaux*, ni les sels de *magnésie*; mais il précipite le chlorure de *baryum* en blanc floconneux, les sels *ferreux* et les sels *ferriques* en blanc brunâtre, le nitrate de *cobalt* en rougeâtre, le nitrate de *nickel* en verdâtre, le sulfate de *cuivre* en poupre violacé foncé, le nitrate *mercureux* en blanc floconneux, le bichlorure de *mercure* en blanc floconneux, le nitrate d'*argent* en jaune serin.

Le *sel d'argent* renferme $C^{12}Cl^5AgO^2$.

Dérivés bromés de l'acide phénique.

§ 1362. *Acide bromophénique*[1], ou bromophénasique, $C^{12}H^5BrO^2$. — On obtient ce corps sous la forme d'une huile incolore en distillant l'acide bromosalicylique, avec un mélange de sable et de baryte caustique.

§ 1363. *Acide bibromophénique*[2], ou bromophénésique, $C^{12}H^4Br^2O^2$. — Il se produit par la distillation d'un mélange d'acide bibromosalicylique, de baryte caustique, et de sable. C'est une huile qui cristallise par le refroidissement.

§ 1364. *Acide tribromophénique*[3], bromophénisique ou bromindoptique, $C^{12}H^3Br^3O^2$. — Lorsqu'on verse du brome sur l'acide phénique, il se produit une effervescence d'acide bromhydrique accompagnée d'un dégagement de chaleur très-considérable. On finit par obtenir une masse cristalline d'acide tribromophénique qu'on purifie comme l'acide trichlorophénique. On obtient ainsi un produit cristallisable et incolore, qui distille sans altération.

On peut aussi obtenir l'acide tribromophénique en distillant l'acide tribromosalicylique avec 2 ou 3 fois son poids de sable et un peu de baryte caustique.

Enfin, un troisième procédé consiste à traiter l'indigo, en présence de l'eau, par du brome, à distiller le produit de cette réaction, et à redistiller avec de la potasse la matière passée à la première distillation; on obtient ainsi un résidu de tribromophénate de potasse.

L'acide tribromophénique cristallise en aiguilles incolores ou en prismes droits rhomboïdaux, tronqués sur les arêtes latérales

[1] Cahours (1843), Ann. de Chim. et de Phys., 3e XIII, 102.
[2] Cahours (1843), loc. cit.
[3] Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys., 3e III, 211. — Laurent, loc. cit. — Cahours, loc. cit.

aiguës ($\infty P : \infty P = 128°$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 116°$). Son odeur est semblable à celle de l'acide trichlorophénique. Il est fusible, et cristallise par le refroidissement. Il distille sans altération. Il est un peu moins soluble dans l'alcool que l'acide trichlorophénique.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide nitrique, il donne une résine brunâtre, qui disparaît peu à peu; par l'évaporation, on obtient ensuite des cristaux d'acide picrique.

§ 1365. Les *tribromophénates métalliques* donnent ordinairement, par la calcination, du bromure, ainsi que de l'acide tribromophénique (?).

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{12}H^2(NH^4)Br^3O^2$, cristallise en aiguilles. La solution concentrée précipite le chlorure de *baryum* et de *calcium* en aiguilles incolores, l'acétate de *plomb* en blanc, l'acétate de *cuivre* en brun rouge, soluble dans l'alcool, et le nitrate d'*argent* en jaune orangé.

Lorsqu'on ajoute du brome, jusqu'à refus, à la solution du salicylate de potasse, mélangé d'un excès de potasse, une action vive s'établit, la liqueur se décolore, de l'acide carbonique se dégage, et bientôt il se précipite une matière rougeâtre, analogue au sulfure d'antimoine obtenu par précipitation. Cette substance ne se dissout ni dans l'ammoniaque liquide, ni dans la potasse caustique, même à la température de l'ébullition : l'alcool concentré et bouillant ne la dissout pas davantage; elle se dissout au contraire avec facilité dans l'éther. Cette matière a la même composition que l'acide tribromophénique. Elle dégage ce dernier corps quand on la chauffe doucement (Cahours).

Dérivés nitriques de l'acide phénique.

§ 1366. *Acide nitrophénique*[1], $C^{12}H^5(NO^4)O^2$. — Il se produit par l'action de l'acide nitrique sur l'acide phénique, ou par celle d'un mélange d'acide nitrique et d'acide arsénieux sur l'aniline.

Lorsqu'on fait passer du bioxyde d'azote dans l'aniline dissoute dans l'acide nitrique concentré, on obtient un mélange brun résinoïde, contenant de l'acide nitrophénique cristallin, une substance brune amorphe, et une trace d'acide phénique.

L'acide nitrophénique peut s'obtenir très-bien cristallisé.

§ 1367. *Acide bichloro-nitrophénique*[2], $C^{12}H^3Cl^2(NO^4)O^2$. — Ce

[1] Hofmann (1850), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 358.
[2] Laurent et Delbos (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIX, 380.

composé s'obtient en traitant l'huile de houille distillée d' le chlore, puis par l'acide nitrique. Après avoir ajouté au produit, on le neutralise par l'ammoniaque, on po bullition, on sépare par le filtre une matière brune, o lise la liqueur filtrée par l'acide nitrique, et on fait rec dans l'alcool l'acide bichloro-nitrophénique qui se dépose froidissement de la liqueur.

Cet acide est jaune, soluble dans l'eau, assez soluble cool bouillant et dans l'éther; il cristallise en beaux prism tenant au système monoclinique ($\infty P : \infty P = 88°$; ∞ l 108° 20 à 30').

Chauffé brusquement en vase clos, il se décompose tion.

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en belles aiguilles roug qui, chauffées avec précaution, se subliment en partie ration.

Le *sel de potasse*, $C^{12}H^2KCl^2(NO^4)O^2$, cristallise en lam éclatantes, qui donnent, par réflexion, deux couleurs très-di Dans un sens, elles sont d'une belle couleur cramois un autre, d'un jaune pur.

Les autres sels ressemblent entièrement aux picrates.

§ 1368. *Acide biiodo-nitrophénique*[1], $C^{12}H^2I^2(NO^4)O^2$. forme lorsqu'on traite à chaud l'acide nitrosalicylique p en y ajoutant une solution de potasse. Pour en comp formation, il faut se rappeler que l'acide nitrosalicylique les éléments de l'acide carbonique plus de l'acide nitro

Les caractères de l'acide biiodo-nitrophénique n'ont p été décrits.

§ 1369. *Acide binitrophénique*[2], ou acide nitrophé $C^{12}H^4(NO^4)^2O^2$. — Pour préparer cet acide, on emploie c de houille dont le point d'ébullition varie de 160 à la verse dans une très-grande capsule de porcelaine, ajoute peu à peu de l'acide nitrique ordinaire, environ 1 cide pour 10 p. d'huile. L'attaque se fait avec une violence dinaire, et la masse se boursoufle considérablement; il d'avoir sous la main un vase pour recevoir la matière si

[1] Piria (1843), *Compt. rend. de l'Acad.*, XVII, 187.

[2] Laurent (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 213. *Revue scie* 124.

nait à déborder. La matière s'épaissit et s'échauffe peu à peu; si l'on a soin d'ajouter l'acide nitrique dès que le boursouflement a cessé, il est inutile de chauffer la capsule vers la fin de l'opération. Lorsque celle-ci est terminée, on verse un peu d'eau sur la matière brun rougeâtre qui s'est formée, afin d'enlever l'acide nitrique; puis on y ajoute de l'ammoniaque et de l'eau. On porte le tout à l'ébullition, et l'on jette la liqueur sur un grand filtre, afin qu'elle passe rapidement. Sur le filtre et dans la capsule il reste une matière brune A très-épaisse, qu'il faut mettre à part[1].

La dissolution ammoniacale, qui est très-brune et qui tache fortement la peau en jaune, laisse déposer une matière solide brune, qui possède à peine l'apparence cristalline. Vingt-quatre heures après on décante l'eau-mère, et l'on verse dans celle-ci un acide; il se forme un précipité brun, mou, résineux qu'on réunit à la matière A. On redissout dans l'eau bouillante le dépôt brun à peine cristallin, on filtre et on laisse cristalliser. On obtient alors des aiguilles fines, courtes et qui sont encore très-impures. On les dissout et on les fait cristalliser de nouveau; à la quatrième ou cinquième cristallisation, on obtient ainsi du binitrophénate d'ammoniaque presque pur. (En opérant sur 1 kil. d'huile, M. Laurent a obtenu 400 grammes de ce sel). On le dissout dans un peu d'eau bouillante, et on le décompose par l'acide nitrique; l'acide binitrophénique cristallise par le refroidissement. On purifie cet acide par deux ou trois cristallisations dans l'alcool.

L'acide binitrophénique se présente sous la forme de prismes de couleur blonde. Son odeur est nulle; sa saveur, peu prononcée dans le premier instant, devient ensuite fort amère. Les cristaux appartiennent au système rhombique. Combinaison observée, $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$, avec P très-subordonné. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P = 130°$; $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 115°$; $\infty \breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 127°$. Rapport des axes, a (vertical) : b : c :: 1,00 : 0,619 : 1,327.

Il entre en fusion vers 104°; la matière fondue se prend, par le refroidissement, en une masse fibro-lamellaire. En opérant sur quelques décigrammes, on peut le distiller sans le décomposer; mais si on le chauffe brusquement dans un petit tube, il détone légèrement en produisant une flamme rouge accompagnée d'une fumée noire, et en laissant un résidu de charbon. Chauffé au con-

[1] Elle peut servir à préparer de l'acide picrique.

tact de l'air, il brûle avec une flamme rouge fuligineuse, ou bie il détone légèrement.

Il est presque insoluble dans l'eau froide, et un peu solubl dans l'eau bouillante. L'éther et l'alcool le dissolvent très-bien; c dernier en dissout à chaud un peu plus du quart de son poid

Il colore très-fortement en jaune la peau et les tissus en généra

L'acide chlorhydrique bouillant le dissout un peu, et le lais cristalliser sous la forme de feuilles de fougère. L'acide sulfurique l dissout très-bien à chaud; l'eau le précipite de cette dissolutio L'acide sulfurique fumant, à l'aide d'une douce chaleur, le dissou puis le décompose avec violence, en produisant un abondant dég gement de gaz. En saturant le liquide restant par la baryte, o obtient un sel particulier.

Le brome attaque l'acide binitrophénique en produisant un d rivé bromé (§ 1371). Le chlore ne paraît pas l'attaquer, même chaud. Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potas le convertit aisément en chloranile.

L'acide nitrique bouillant le convertit rapidement en aci picrique.

En présence de l'hydrogène naissant, par l'acide sulfurique le zinc, l'acide binitrophénique se dissout peu à peu, et la l queur devient rose; quand on y verse ensuite un excès d'ammoni que, elle passe au vert, sans donner de précipité; sous l'influen de la baryte et du sulfate ferreux, il donne un sel rouge. Lorsqu' le chauffe avec une solution aqueuse de sulfhydrate d'ammoniaqu il donne une liqueur presque noire, qui dépose, par le refroidiss ment, des aiguilles d'acide nitrophénamique (§ 1377):

$$\underset{\text{Ac. binitrophéniq.}}{2\,C^{12}H^{4}(NO^{4})^{2}O^{2}} + 12\,HS = \underset{\text{Ac. binitro-diphénam.}}{C^{24}H^{12}(NO^{4})^{2}N^{2}O^{4}} + 8\,HO + 12\,S.$$

Le chlorure de benzoïle attaque à chaud l'acide binitroph nique, avec dégagement d'acide chlorhydrique, et le transforn en benzoate de binitrophényle. Le perchlorure de phosphore d compose aussi l'acide binitrophénique, avec dégagement d'aci chlorhydrique et d'oxychlorure de phosphore, en produisant chlorure de binitrophényle.

§ 1370. Les *binitrophénates métalliques* sont jaunes ou orang presque tous sont solubles dans l'eau et cristallisables; leurs sol tions colorent fortement les tissus en jaune. Ils détonent très-lé rement à une température inférieure de quelques degrés au poi

de fusion du plomb. Chauffés en vase clos, ils se décomposent avec ignition.

Les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique en séparent l'acide binitrophénique.

On les prépare directement par l'acide binitrophénique et les oxydes ou leurs carbonates; le sel de plomb peut s'obtenir par double décomposition.

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en aiguilles jaunes, soyeuses, souvent d'un demi-pied de long, et plus fines que des cheveux; il est peu soluble dans l'eau, encore moins soluble dans l'alcool. Il ne forme pas de précipité dans les sels de cuivre, de cadmium, de magnésium, de manganèse, de cobalt, de nickel, de bioxyde de mercure; il donne un précipité cristallisé en aiguilles dans une solution d'alun concentrée.

Le *sel de potasse*, $C^{12}H^2K(NO^4)^2O^2 + aq.$, est jaune et cristallise en aiguilles brillantes à six pans, dont l'un des angles est de 115°. Il est peu soluble dans l'eau froide. Lorsqu'on chauffe légèrement les cristaux, ils deviennent rouges sans changer de poids; refroidis, ils reprennent leur couleur. Chauffés au-dessus de 100°, les cristaux se brisent, deviennent opaques et perdent de l'eau; enfin, à une température assez élevée, le sel fond et finit par détoner.

Le *sel de soude* cristallise en aiguilles jaunes, soyeuses et assez solubles.

Le *sel de baryte*, $C^{12}H^2Ba(NO^4)^2O^2 + 5\ aq.$, est remarquable par sa beauté. Sa couleur ressemble à celle du bichromate de potasse. Il cristallise en gros prismes obliques à base hexagone; les angles que les pans forment entre eux sont de 89° et de 135°,30′. Si l'on redissout dans l'eau-mère les cristaux rouges qui s'en sont séparés, on obtient tantôt de gros prismes rouges, tantôt des aiguilles jaunes.

Le *sel de strontiane* s'obtient, après quelques temps, sous la forme de cristaux soyeux, lorsqu'on verse une solution chaude et concentrée de binitrophénate d'ammoniaque dans du chlorure de strontium.

Le *sel de chaux* s'obtient sous la forme de petits grains, formés d'aiguilles radiées.

Le *sel de cobalt* s'obtient en faisant réagir l'acide binitrophénique sur le carbonate de cobalt. Il cristallise en prismes droits à base rectangulaire terminés par deux facettes. Il est jaune brun, et sa

dissolution est brune. Lorsqu'on y verse de l'ammoniaque, il se forme un précipité jaune, fusible et fulminant.

Le *sel de cuivre* est jaune, soluble, cristallisé en aiguilles soyeuses; sa dissolution est jaune. Lorsqu'on y verse de l'ammoniaque, il se forme un précipité cristallisé en aiguilles jaunes. Si l'on y ajoute un grand excès de cet alcali, le précipité ne paraît pas se dissoudre sensiblement, et la liqueur reste jaune; mais il est soluble dans un excès d'eau.

Le *sel de plomb* neutre n'a pas encore été obtenu. Lorsqu'on verse une solution alcoolique et bouillante d'acide binitrophénique dans une solution alcoolique et bouillante d'acétate de plomb médiocrement concentrée, il se produit, par le refroidissement, des aiguilles microscopiques, groupées en sphères et d'une belle couleur jaune. C'est un *sous-sel* contenant 2 $C^{12}H^3Pb(NO^4)^2O^2$, PbO. — Un autre *sous-sel*, $C^{12}H^3Pb(NO^4)^2O^2$,PbO + 4 aq., s'obtient en versant le binitrophénate d'ammoniaque dans une solution bouillante et étendue d'acétate de plomb; c'est un des sels les plus détonants.

Le *sel d'argent* s'obtient avec une solution concentrée de nitrate d'argent, sous la forme d'un précipité abondant, d'un jaune briqueté. Si le nitrate est un peu étendu, le précipité se forme plus tard, et il est cristallisé en aiguilles; on n'obtient pas de précipité avec des liqueurs très-étendues. Le binitrophénate d'argent est soluble dans l'alcool.

§ 1371. *Acide bromo-binitrophénique*[1], ou nitrobromophénisique, $C^{12}H^3Br(NO^4)^2O^2$. — Lorsqu'on verse du brome sur l'acide binitrophénique, il n'y a pas de réaction à la température ordinaire; mais si l'on chauffe pendant quelques minutes, le brome dissout le corps, et, par le refroidissement, il se forme une matière cristalline. Après l'avoir lavée avec un peu d'alcool, on la fait dissoudre dans l'éther bouillant. On verse la solution dans un vase à fond plat et à parois verticales, assez élevées, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée; au bout de quelques jours, on obtient des cristaux parfaitement définis.

L'acide bromo-binitrophénique forme des cristaux d'un jaune de soufre, transparents, sans odeur et inaltérables à l'air. Les cristaux sont des prismes monocliniques ($\infty P : \infty P = 106°,30'$; $oP \infty P = 98°,30'$). L'eau bouillante n'en dissout qu'une très-petite

[1] LAURENT (1841), *Revue scientif.*, VI, 65; IX, 27.

quantité qui se dépose presque entièrement, par le refroidissement, en petites aiguilles; l'alcool bouillant le dissout assez bien; l'éther le dissout encore mieux.

Après avoir été fondu, il cristallise vers 110° en une masse fibro-lamellaire. A une plus haute température, il distille en partie sans se décomposer, et en laissant un peu de charbon.

Il tache la peau et les tissus en jaune, comme l'acide picrique.

Il se dissout à l'aide de la chaleur dans l'acide sulfurique, et il y cristallise en aiguilles ou en feuille de fougère; par l'ébullition, il est décomposé.

L'acide nitrique bouillant le décompose; en évaporant la solution, on obtient des cristaux d'acide picrique.

Le chlore n'a pas d'action sur lui; toutefois, quand on chauffe, la matière éprouve une légère altération.

Mêlé avec du sulfate ferreux et de l'eau de baryte, l'acide bromo-binitrophénique donne du peroxyde de fer, ainsi qu'une liqueur d'un rouge de sang.

§ 1372. Les *bromo-binitrophénates* sont d'une grande beauté, cristallisables, en général solubles, jaunes, orangés ou rouges. Ils ressemblent beaucoup aux picrates et aux binitrophénates. La plupart d'entre eux détonent légèrement par la chaleur, mais moins fort que les picrates; chauffés en vases clos, ils se décomposent avec ignition. Les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique en déplacent l'acide bromo-binitrophénique.

Le sel d'ammoniaque ne donne pas de précipité avec les chlorures de baryum, de strontium, de calcium, de manganèse, de magnésium.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{12}H^{3}(\overline{N}H^{4})\,\overline{B}r(\overline{N}O^{4})^{2}O^{2} + 4$ aq., est jaune, et semblable au picrate à même base. Il cristallise en aiguilles octogones dérivant d'un prisme rhomboïdal. Par la chaleur, il laisse dégager de l'eau (8,5 p. c. = 3 at. à 100°), puis il se sublime presque entièrement sans altération, en formant des aiguilles brillantes qui sont des prismes droits rhomboïdaux ($\infty P : \infty P = 135°$).

Le *sel de potasse* cristallise en aiguilles soyeuses, jaunes, peu solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *sel de baryte*, $C^{12}H^{3}Ba\,\overline{B}r\,(\overline{N}O^{4})^{2}O^{2} + 4$ aq., est jaune foncé, cristallisé en aiguilles, très-peu solubles dans l'eau.

Le *sel de chaux* est jaune, cristallisé en longues lamelles qui

tact de l'air, il brûle avec une flamme rouge fuligineus
il détone légèrement.

Il est presque insoluble dans l'eau froide, et un pe
dans l'eau bouillante. L'éther et l'alcool le dissolvent trè
dernier en dissout à chaud un peu plus du quart de s

Il colore très-fortement en jaune la peau et les tissus e

L'acide chlorhydrique bouillant le dissout un peu, e
cristalliser sous la forme de feuilles de fougère. L'acide su
dissout très-bien à chaud ; l'eau le précipite de cette d
L'acide sulfurique fumant, à l'aide d'une douce chaleur, l
puis le décompose avec violence, en produisant un abon
gement de gaz. En saturant le liquide restant par la b
obtient un sel particulier.

Le brome attaque l'acide binitrophénique en produis
rivé bromé (§ 1371). Le chlore ne paraît pas l'attaque
chaud. Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate
le convertit aisément en chloranile.

L'acide nitrique bouillant le convertit rapidement
picrique.

En présence de l'hydrogène naissant, par l'acide sul
le zinc, l'acide binitrophénique se dissout peu à peu
queur devient rose; quand on y verse ensuite un excès d'
que, elle passe au vert, sans donner de précipité; sous
de la baryte et du sulfate ferreux, il donne un sel rouge.
le chauffe avec une solution aqueuse de sulfhydrate d'am
il donne une liqueur presque noire, qui dépose, par le r
ment, des aiguilles d'acide nitrophénamique (§ 1377) :

$$2\ C^{12}H^{4}(NO^{4})^{2}O^{2} + 12\ HS = C^{24}H^{12}(NO^{4})^{2}N^{2}O^{4} + 8\ HO$$

Ac. binitrophéniq. Ac. binitro-diphénam.

Le chlorure de benzoïle attaque à chaud l'acide b
nique, avec dégagement d'acide chlorhydrique, et le t
en benzoate de binitrophényle. Le perchlorure de phos
compose aussi l'acide binitrophénique, avec dégageme
chlorhydrique et d'oxychlorure de phosphore, en pro
chlorure de binitrophényle.

§ 1370. Les *binitrophénates métalliques* sont jaunes o
presque tous sont solubles dans l'eau et cristallisables;
tions colorent fortement les tissus en jaune. Ils détonent
rement à une température inférieure de quelques degré

L'huile de goudron, contenant beaucoup d'hydrate de phényle, est la matière première la plus avantageuse pour la préparation de l'acide picrique. On réunit toutes les eaux-mères de la préparation du binitrophénate d'ammoniaque (§ 1360), et on les décompose par l'acide nitrique; on met le précipité qui se forme, dans une capsule, avec les matières brunes résineuses *A*, puis on y verse de l'acide nitrique ordinaire, et l'on porte le tout à l'ébullition. Pour purifier l'acide picrique déposé par le refroidissement du mélange, on lave celui-ci avec un peu d'eau, de manière à enlever l'acide nitrique, on sature ensuite par l'ammoniaque, on filtre, et, après avoir évaporé, on fait cristalliser à plusieurs reprises. (Il vaudrait sans doute mieux remplacer l'ammoniaque par la potasse, à cause de la faible solubilité du picrate de potasse.) On purifie le sel d'ammoniaque en le faisant dissoudre dans l'alcool bouillant; par le refroidissement, on obtient de belles aiguilles qu'on décompose par l'acide nitrique.

Le procédé précédent donne des proportions variables d'acide picrique, suivant la quantité d'acide binitrophénique qu'on a déjà obtenue. Si l'on ne tient pas précisément à se procurer ce dernier, on n'a qu'à faire bouillir l'acide binitrophénique impur avec de l'acide nitrique; au bout de quelques minutes, l'opération est terminée. Pour purifier l'acide picrique on le fait cristalliser dans l'alcool.

La résine de *Xanthorrhea hastilis* est aussi fort avantageuse pour la préparation de l'acide picrique.

On peut également employer la partie résineuse du benjoin qui reste après l'extraction de l'acide benzoïque par les alcalis; bouillie avec l'acide nitrique, elle donne une quantité considérable d'acide picrique. Le baume du Pérou en fournit aussi; on n'en obtient pas avec le baume de Tolu.

L'acide picrique qu'on obtient avec la salicine est d'une grande pureté et ne nécessite pas d'autres purifications.

Enfin on peut encore le préparer, avec peu d'avantage, il est vrai, en faisant bouillir de l'indigo bleu avec 10 ou 12 p. d'acide nitrique de 1,43, jusqu'à ce qu'il ne se développe plus de vapeurs rouges. Par le refroidissement du mélange, l'acide picrique cristallise à l'état impur; on le purifie en le dissolvant dans la potasse caustique et en l'en précipitant par l'acide nitrique.

L'acide picrique cristallise ordinairement en lamelles rectangu-

laires très-allongées, jaune clair, et très-brillantes; par une évaporation lente, il s'obtient en cristaux d'une netteté parfaite, souvent d'un pouce de long; ce sont alors des prismes droits à six pans et dont les bases sont remplacées par les sommets d'un octaèdre à base rhombe. D'après M. Laurent, on a pour l'inclinaison des faces, $\infty P : \infty \dot{P}\infty = 115°,30'$; $P : P = 108°,0'$; $P : \infty \ddot{P}\infty = 125°,0$. Il a une saveur très-amère, un peu acide, et rougit le tournesol.

Il se dissout à 5° dans 160 p., à 15° dans 86 p., à 20° dans 81 p., à 22°, 5 dans 77 p., à 26° dans 73 p., et à 77° dans 26 p. d'eau (Marchand). La solution est plus jaune que l'acide solide; elle colore fortement en jaune la peau et les tissus en général. L'alcool et l'éther dissolvent aisément l'acide picrique.

Cet acide fond, par la chaleur, en une huile jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; chauffé plus fort à l'air, il répand des vapeurs âcres et fort amères, qui se subliment sur les corps froids; chauffé brusquement dans une cornue, il se décompose avec explosion, en dégageant de l'azote, du bioxyde d'azote, de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique et un gaz combustible, en laissant du charbon.

Il se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré; l'eau l'en réprécipite sans altération. Il se dissout aussi en grande quantité dans l'acide nitrique concentré.

Lorsqu'on le distille avec du chlorure de chaux, il donne une quantité considérable de chloropicrine (§ 374).

Lorsqu'on le chauffe avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il donne du chloranile (§ 1461), et de la chloropicrine. Les mêmes corps se produisent avec l'eau régale et l'acide picrique. On obtient encore les mêmes produits en faisant passer du chlore dans une solution d'acide picrique, mais l'action est fort lente. Le brome n'attaque pas l'acide picrique.

Chauffé doucement avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il dégage des vapeurs nitreuses.

Bouilli avec une lessive de potasse concentrée, il dégage beaucoup d'ammoniaque et donne une solution brune, d'où l'alcool bouillant extrait un sel jaune, cristallisé en aiguilles. La baryte caustique altère aussi l'acide picrique par une ébullition prolongée.

Lorsqu'on met l'acide picrique en digestion avec une solution de sulfate de fer et un excès de chaux ou de baryte caustique, on ob-

tient une masse rouge brun, contenant un acide particulier (acide *nitrohématique* de M. Wœhler); celui-ci est probablement le même que l'acide picramique (§ 1378) qui se forme par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque. Un mélange d'alcool, d'acide sulfurique et d'acide picrique paraît donner de l'éther picrique. (Voy. *Phénate d'éthyle trinitré*, § 1392.)

Le chlorure de benzoïle transforme l'acide picrique, à chaud, en acide chlorhydrique et en benzoate de trinitrophényle.

L'acide picrique s'emploie depuis quelque temps dans la teinture sur soie; il donne de belles nuances jaunes qui résistent aux lavages, si les tissus ont été préalablement mordancés avec de l'alun et de la crème de tartre. La laine peut aussi se teindre à l'acide picrique, mais le coton, mordancé ou non, n'en prend aucune coloration [1].

On a aussi proposé de substituer l'acide picrique au houblon dans la fabrication de la bière [2].

§ 1374. Les *picrates métalliques* sont en général cristallisables, amers, et de couleur jaune. Ils explosionnent par une forte chaleur, surtout en vase clos.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{12}H^2(NH^4)(NO^4)^3O^2$, cristallise en prismes droits, à 4, à 6 ou à 8 pans, de couleur jaune. (Combinaison observée [3], $\infty P . \infty \dot{P}\infty . \infty \ddot{P}\infty . P$. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P = 111°$; $\infty P : \infty \dot{P}\infty = 145°$; $P : = 135°$; id. $= 115°$). Il est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool.

Le *sel de potasse*, $C^{12}H^2K(NO^4)^3O^2$, forme des prismes jaunes appartenant également au système rhombique, et ayant ordinairement un reflet métallique. (Combinaison observée [4], $\infty P . \infty \ddot{P}\infty . \dot{P}\infty$. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P = 110° 15' 30''$; $\dot{P}\infty : \ddot{P}\infty$ dans le plan de l'axe vertical et du petit axe horizontal $= 139° 25'$. Rapport de l'axe vertical aux axes horizontaux 1 : 2, 70456 : 1, 88469.) Il est peu soluble, et exige pour sa solution au moins 260 p. d'eau à 15°, et 14 p. d'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il devient orangé; mais il reprend sa couleur jaune par le refroidissement; une forte chaleur le fait détoner.

Le *sel de soude* forme de fines aiguilles brillantes, de couleur

[1] Guinon, *Ann. de la Soc. d'agriculture, d'hist. natur. etc., de Lyon*, 1849, I, 178. — Girardin, *Journ. de Pharm.*, [3] XXI, 30.
[2] Duhoulin, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXII, 879.
[3] Laurent, *Revue scientif.*, IX, 26.
[4] Schabus, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Wien*, novemb. 1850, p. 390.

jaune, solubles dans 10 à 14 p. d'eau à 15°. Il détone a
ment à une haute température.

Le *sel de baryte*, $C^{12}H^2Ba(NO^4)^3O^2 + 5$ aq., cristallise
obliques à base rectangulaire, d'un jaune foncé, fort sol
l'eau, fusibles et explosibles; il contient 11,16 p. c. d'e
tallisation qui s'en vont en grande partie à 100°.

Le *sel de strontiane*, $C^{12}H^2Sr(NO^4)^3O^2, +5$ aq., forme d
jaunes, durs et brillants, assez solubles dans l'eau froid
solubles dans l'alcool absolu et bouillant. Il explosion
chaleur.

Le *sel de chaux* forme des prismes plus solubles qu
baryte et le sel de strontiane.

Le *sel de magnésie* forme de longues aiguilles aplaties
leur jaune, très-solubles dans l'eau, à peine solubles da
bouillant, et paraissant contenir 5 at. d'eau de cristallis

Le *sel de zinc*, $C^{12}N^2Zn(NO^4)^3O^2 + 7$ aq. (?), forme
prismes rhomboïdaux, efflorescents, fort solubles dans
perd à l'air sec 8,0 p. c.; à 140° la perte totale est de 1
d'eau.

Le *sel de nickel*, $C^{12}H^2Ni(NO^4)^3O^2 + 8$ aq., s'obtient p
ration spontanée, sous la forme de cristaux verts, dichroïq
les sels d'urane, efflorescents, fort solubles dans l'eau

Le *sel de cobalt*, $C^{12}H^2Cu(NO^4)^3O^2 + 5$ aq., forme de
brun foncé qui perdent toute leur eau de cristallisation
= 5 atomes) entre 100° et 110°, en entrant en fusion.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^2Cu(NO^4)^3O^2 + 5$ aq., s'obtient
dissoudre le carbonate de cuivre dans l'acide picrique
bouillant; le produit étant évaporé à siccité, on le repren
cool absolu et bouillant qui dissout le picrate de cuivre
laissant un sous-sel insoluble. Le picrate de cuivre neutr
petites aiguilles brillantes, de couleur verte, efflorescent
bles à 110°.

Le *sel de manganèse* forme des cristaux bruns paraissan
8 at. d'eau de cristallisation.

Le *sel de plomb neutre* [1], $C^{12}H^2Pb(NO^4)^3O^2 + aq.$, s'ob
vant M. Kopp, sous la forme d'aiguilles brunes, assez sol
l'eau, par le refroidissement d'un mélange bouillant de

[1] E. Kopp, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3] XIII, 233.

calin et d'acétate de plomb légèrement acidulé. — Plusieurs *sous-sels* ont aussi été décrits. Lorsqu'on précipite une solution étendue et bouillante d'acétate de plomb par du picrate d'ammoniaque additionné de beaucoup d'ammoniaque, on obtient une poudre jaune-foncé, composée de prismes rectangulaires, et renfermant $C^{12}H^2Pb(NO^4)^3O^2$, 4 Pb O. Un mélange de picrate d'ammoniaque et d'acétate de plomb légèrement acidulé donne, par l'addition de l'ammoniaque, un précipité jaune clair, qui se prend, par le repos, en paillettes brillantes, douces au toucher comme le talc, et contenant, suivant M. Marchand, $C^{12}H^2Pb(NO^4)^3O^2$,2PbO+3 aq. Enfin, un mélange étendu et bouillant de picrate d'ammoniaque et d'acétate de plomb dépose, selon M. Laurent, de petites tables rhomboïdales, jaune foncé, paraissant contenir $C^{12}H^2Pb(NO^4)^3$,PbO,HO.

Une combinaison de *picrate de plomb et d'acétate de plomb*, $C^{12}H^2Pb(NO^4)^3O^2$, $C^4H^3PbO^4$+4 aq. (Marchand), se dépose sous la forme de tables rhomboïdales jaune clair, et très-brillantes, lorsqu'on abandonne au refroidissement un mélange bouillant de picrate de potasse et d'un excès d'acétate de plomb. Cette combinaison exhale de l'acide acétique par la dessiccation.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^2Ag(NO^4)^3O^2$, forme de belles aiguilles jaunes, brillantes et fort solubles dans l'eau.

Le *sel de mercure* s'obtient sous la forme de petits prismes jaunes, très-peu solubles dans l'eau froide, par le refroidissement d'un mélange bouillant de nitrate mercureux et de picrate de potasse.

§ 1375. *Acide picranisique, isomère de l'acide picrique*, $C^{12}H^3(NO^4)^3O^2$. — Cet acide[1] se produit, en combinaison avec la potasse, lorsqu'on fait bouillir le phénate de méthyle trinitré (§ 1385) avec une lessive de potasse moyennement concentrée. On fait bouillir pendant quelques minutes, et l'on ajoute au résidu une quantité d'eau telle que le sel de potasse puisse se dissoudre entièrement à la température de l'ébullition. La liqueur refroidie dépose alors de longues aiguilles, châtain doré, de picranisate de potasse; on traite ce sel par l'acide nitrique affaibli et bouillant, de manière que l'acide picranisique se dépose par le refroidissement.

L'acide picranisique cristallise sous forme d'aiguilles jaunes très-brillantes. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout très-facilement dans l'eau bouillante, et s'en sépare presque entièrement par

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 26.

Le *sel de baryte* forme de belles aiguilles rouge brun ; bles, qu'on obtient avec l'acétate de baryte et une solutio niacale de l'acide nitrophénamique.

Le *sel de chaux* ne précipite pas immédiatement; mais de quelque temps on obtient de petites aiguilles.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert jaunâtre.

Le *sel de plomb* est un précipité brun orangé.

Le *sel d'argent*, $C^{24}H^{11}Ag(NO^4)^2N^2O^4$, est un précipité ja foncé, qui est cristallisé en paillettes si l'on emploie des tions chaudes.

§ 1378. *Acide picramique*[1], $C^{12}H^3(NO^4)^3NO^2$. — Lorsqu' une solution alcoolique d'acide picrique, saturée à froid, sature par l'ammoniaque, et qu'on y fait ensuite passer de gène sulfuré jusqu'à refus, la liqueur se colore en rouge tense, et laisse déposer une masse de cristaux d'un rou Lorsqu'on distille la liqueur alcoolique, il se dépose du s l'on obtient une nouvelle quantité de ces cristaux rouges. constituent le picramate d'ammoniaque.

L'acide picramique s'obtient en précipitant à chaud, p acétique, une solution aqueuse de ce sel; il se dépose, au quelque temps, sous la forme de tables ou d'aiguilles rou très-brillantes, formées de prismes rhomboïdaux terminés e et d'un rouge orangé en poudre. Il est soluble dans l'alc ther, mais presque insoluble dans l'eau même bouillante; tion alcoolique saturée est rouge. Il a une saveur lé amère.

Il fond à 165° et cristallise par le refroidissement; à u pérature plus élevée, il se décompose en dégageant des goudronneuses, et en laissant un résidu de charbon. P produits de décomposition, on trouve de l'ammoniaque e cide cyanhydrique.

Une goutte d'ammoniaque ajoutée à sa solution alcooliq une teinte rouge d'une intensité remarquable.

L'acide sulfurique dilué et l'acide chlorhydrique dissol cide picramique avec une coloration rouge, sans l'altérer. A l'acide sulfurique concentré le charbonne. L'acide nitrique c

[1] A. Girard (1853), *Compt. rend. de l'Acad.* XXXVI, 421. — *L'acide m tique* de M. Wohler (*Ann. de Poggend.*, XIII, 488) est probablement picramique impur.

$$2\,C^{12}H^{4}(NO^{4})^{2}O^{2} + 12\,HS = C^{24}H^{12}(NO^{4})^{2}N^{2}O^{4} + 8\,HO + 12S.$$

Ac. binitrophéniq. Ac. nitrophénamiq.

$$C^{12}H^{4}(NO^{4})^{3}O^{2} + 6\,HS = C^{12}H^{5}(NO^{4})^{3}NO^{2} + 4\,HO + 6\,S.$$

Ac. trinitrophéniq. Ac. picramiq.

On remarque que, dans la formation de l'acide nitrophénamique, il intervient 2 atomes d'acide binitrophénique; du reste, la réaction est semblable à toutes les réductions de corps nitrés par l'hydrogène sulfuré.

§ 1377. *Acide nitrophénamique*[1] ou binitro-diphénamique, $C^{24}H^{12}(NO^{4})^{2}N^{2}O^{4} + 4$ aq.— Lorsqu'on chauffe légèrement le binitrophénate d'ammoniaque avec une solution de sulfhydrate d'ammoniaque, il s'effectue, au bout de quelques instants, une réaction très-vive : la masse, presque noire, abandonnée à elle-même, dépose, par le refroidissement, de grosses aiguilles brun noir. Pour avoir ces cristaux à l'état de pureté, on décompose la presque totalité du sulfhydrate par de l'acide acétique, on porte le mélange à l'ébullition, on filtre pour séparer le soufre, et l'on abandonne à cristallisation. On répète à deux ou trois reprises les cristallisations dans l'eau.

Les aiguilles brun noir qu'on obtient ainsi sont jaunes en poudre. Elles sont hexagonales, avec quatre angles de 131° 30′ et deux angles de 97°. Elles renferment 4 atomes (10,4 p. c.) d'eau de cristallisation qu'elles perdent par la dessiccation entre 100 et 110°.

Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'action de la chaleur, il dégage d'abord son eau de cristallisation, puis fond, émet quelques paillettes incolores ainsi que de l'huile brune, et laisse un abondant résidu de charbon qui prend feu par une plus forte chaleur.

Le *sel d'ammoniaque* ne paraît pas pouvoir s'obtenir à l'état solide. L'acide nitrophénamique se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur rouge foncé, mais, par la concentration de la solution, l'ammoniaque se dégage, et il ne reste finalement que de l'acide.

Le *sel de potasse* renferme $C^{24}H^{11}K(NO^{4})^{2}N^{2}O^{4}$. Traité par la potasse aqueuse, l'acide nitrophénamique se dissout avec une couleur brun-rouge foncée ; la solution donne, par l'évaporation spontanée, de petits mamelons cristallins d'un rouge foncé. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau et l'alcool.

[1] Laurent et Gerhardt (1849). *Compt. rend des trav. de Chim.*, 1849, p. 468.

par la chaleur; il détone légèrement par un choc violent, en laissant un résidu de charbon.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^4Ag(NO^4)^2NO^2$, est un précipité rouge, entièrement amorphe et anhydre. Il est insoluble dans l'alcool, et dans l'eau froide. Traité par l'eau bouillante, il se décompose en laissant un résidu insoluble. Il ne noircit pas à la lumière. Lorsqu'on le chauffe, il se décompose vers 140°, en noircissant; le résidu entre en fusion vers 165°. Projeté sur des charbons ardents, il brûle sans détoner.

Les picramates solubles ne donnent pas de précipité avec les sels de *manganèse*, de *cobalt*, de *fer*, de *nickel*; ils donnent avec les sels de *mercure* un précipité rouge analogue au peroxyde de fer hydraté, et soluble dans les acides.

Dérivés méthyliques, éthyliques.... de l'acide phénique. Éthers phéniques.

§ 1380. Les éthers phéniques représentent de l'hydrate de phényle, dont l'hydrogène basique est remplacé par du méthyle, de l'éthyle, etc. :

Phénate de méthyle, ou anisol . . . . $C^{14}H^8O^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5.O \\ C^2H^3.O \end{matrix}\right\}$

Phénate d'éthyle, ou phénétol. . . . . $C^{16}H^{10}O^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5.O \\ C^4H^5.O \end{matrix}\right\}$

Phénate d'amyle, ou phénamylol. . . $C^{22}H^{16}O^2 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5.O \\ C^{10}H^{11}.O \end{matrix}\right\}$

On peut obtenir les éthers phéniques, par double décomposition, en chauffant, dans des tubes fermés, du phénate de potasse avec de l'iodure de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, ou en distillant du méthyl-sulfate ou de l'éthyl-sulfate de potasse avec du phénate de potasse.

Un autre moyen consiste à distiller les éthers salicyliques sur de la baryte caustique : de même que l'acide salicylique se dédouble, par cet agent, en acide carbonique et en acide phénique, de même le salicylate de méthyle et le salicylate d'éthyle se transforment, dans cette réaction, en phénate de méthyle et en phénate d'éthyle :

$$C^{14}H^6O^6 = C^2O^4 + C^{12}H^6O^2.$$
Ac. salicyliq. Ac. phénique.

$$C^{14}H^5(C^2H^3)O^6 = C^2O^4 + C^{12}H^5(C^2H^3)O^2,$$
Salicyl. de méthyle. Phénate de méthyle.

$$C^{14}H^5(C^4H^5)O^6 = C^2O^4 + C^{12}H^5(C^4H^5)O^2.$$
Salicyl. d'éthyle. Phénate d'éthyle.

L'acide anisique[1], isomère du salicylate de méthyle, se dédouble aussi par la baryte caustique en acide carbonique et en phénate de méthyle.

Le chlore, le brome et l'acide nitrique convertissent les éthers phéniques en dérivés par substitution. Les dérivés nitrés s'attaquent par les agents réducteurs, en donnant des alcalis particuliers : ainsi on obtient la méthyl-phénidine avec le phénate de méthyle nitré, l'éthyl-phénidine avec le phénate d'éthyle nitré, etc. :

§ 1381. Phénate de méthyle[1], ou anisol, $C^{14}H^8O^2 = C^{12}H^5(C^2H^3)O^2$. — Pour le préparer, on distille l'acide anisique avec un excès de baryte caustique. On peut aussi faire tomber goutte à goutte du salicylate de méthyle sur de la baryte caustique réduite en poudre fine, et distiller doucement le mélange. On purifie le produit huileux par des lavages à l'eau alcaline, et par la rectification sur le chlorure de calcium.

Le phénate de méthyle est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur aromatique agréable. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 0,991 à 15°.

Il entre en ébullition à 152°, et distille sans se décomposer.

L'acide sulfurique concentré le dissout entièrement; si on l'étend d'eau, il reste en dissolution un acide copulé. Lorsqu'on remplace l'acide sulfurique ordinaire par l'acide sulfurique fumant, en évitant de le prendre en excès, l'eau précipite de la liqueur acide des flocons cristallins d'un corps neutre. (Voy. § 1390.)

On peut distiller le phénate de méthyle sur l'acide phosphorique anhydre sans qu'il en soit attaqué.

L'acide nitrique fumant le transforme en plusieurs dérivés par substitution. (Voy. § 1383.)

Le chlore et le brome donnent aussi de semblables dérivés.

[1] L'acide anisique (§ 1645) représente de l'acide méthyl-salicylique, c'est-à-dire de l'acide salicylique dont l'hydrogène non basique est remplacé par du méthyle.

[1] Cahours (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] II, 294; X, 353; XXVII, 439. *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXII, 61.

La potasse ne dissout pas le phénate de méthyle.

§ 1382. *Dérivés chlorés et bromés du phénate de méth* chlore et le brome, en réagissant sur le phénate de méthyl drent de beaux produits cristallisés, dérivés par substituti

Le brome donne deux produits distincts; il paraît d'ab mer un corps monobromé.

Le *phénate de méthyle bibromé*[1] ou bibromanisol, ($= C^{12}H^3Br^2(C^2H^3)O^2$, est une substance soluble dans l'alc lant, d'où elle se dépose, par le refroidissement, sous la cailles brillantes. Elle fond à 54°, et distille sans résidu à pérature supérieure; les vapeurs viennent se déposer parois froides de la cornue sous la forme de petites tab tement nettes et très-brillantes.

§ 1383. *Dérivés nitriques du phénate de méthyle.* — L'a que fumant, dans son contact avec le phénate de méthyl naissance à trois produits distincts, suivant les proportio tières employées et la durée de la réaction. Si l'on empl nitrique en petite quantité, et en évitant que la températ lève, on obtient un dérivé mononitré. Si l'on traite la m un excès d'acide nitrique fumant, on obtient un dérivé l formation de ce produit est souvent accompagnée de celle chrysanisique ou méthyl-picrique (§ 1386). Enfin, en a le phénate de méthyle à l'action d'un mélange d'acide et d'acide nitrique fumant à parties égales, on obtient trinitré, isomère de l'acide chrysanisique.

Le *phénate de méthyle nitré*[2] ou nitranisol renferme C O². On le prépare en traitant le phénate de méthyle p nitrique fumant, ajouté par petites portions, et en aya refroidir le mélange au moyen de la glace. Si l'on opère caution, on obtient ainsi un liquide bleu noirâtre, de la c d'une huile grasse, qu'on purifie par des lavages à l'ea et par la rectification. Les portions de phénate de mét téré passent les premières, le dérivé nitré distille ensui recueille à part dès que le liquide bout d'une manière à 260°.

Le phénate de méthyle nitré est un liquide de couleu limpide, plus pesant que l'eau. Il bout entre 262 et 264

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 355.
[2] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 441.

cède une odeur aromatique, présentant quelque analogie avec celle des amandes amères.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur ; l'eau l'en sépare de nouveau sans altération.

Chauffé avec l'acide nitrique, il se transforme successivement en dérivé nitré et en dérivé binitré.

La potasse aqueuse ne l'altère pas, même à chaud.

Une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque l'attaque promptement, en produisant de la méthyl-phénidine (§ 1387), avec dépôt de soufre.

§ 1384. Le *phénate de méthyle binitré*[1] ou binitranisol renferme $C^{14}H^{6}(NO^{4})^{2}O^{2}$. Lorsqu'on traite le phénate de méthyle par un excès d'acide nitrique fumant, en faisant bouillir pendant quelques minutes, il se sépare, par l'addition de l'eau, un liquide jaune qui se concrète bientôt en une masse ambrée. C'est le dérivé binitré. On le fait cristalliser dans l'alcool bouillant, qui le dépose en longues aiguilles.

Ce composé s'obtient également lorsqu'on fait réagir sur l'acide anisique, pendant une demi-heure environ, deux à trois fois son poids d'acide nitrique fumant, à la température de 90 à 100°; mais dans ce cas, le phénate de méthyle binitré se trouve accompagné de belles écailles, jaune d'or, d'acide chrysanisique.

Le phénate de méthyle binitré cristallise en longues aiguilles d'un jaune pâle, à peine solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans l'alcool et l'éther. Il fond à 85 ou 86°, et se sublime, par une douce chaleur, en aiguilles déliées.

Une solution aqueuse de potasse diluée et bouillante ne l'altère pas; une lessive concentrée ne l'attaque qu'à la longue par une ébullition soutenue. Une solution alcoolique de potasse le décompose promptement à l'ébullition et le transforme en binitrophénate de potasse.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le convertit en méthyl-nitrophénidine.

§ 1385. Le *phénate de méthyle trinitré*[2] ou trinitranisol contient $C^{14}H^{5}(NO^{4})^{3}O^{2}$. On obtient ce corps en traitant le phénate de méthyle par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant à parties égales.

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 356; XXV, 21.
[2] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 23.

Il se produit également si l'on soumet au même trait cide anisique ou nitranisique. L'acide anisique se dissout à l'aide d'une douce chaleur, dans la liqueur sulfuro-nitr la colorer; si l'on chauffe doucement, il se dégage d'acide carbonique, et bientôt le mélange commence à se A ce moment on cesse de chauffer, et l'on abandonne l au repos: il se sépare alors à la surface une huile qu crète par le refroidissement. On étend de beaucoup d'eau refroidie, on lave à l'eau bouillante le produit concrét fait cristalliser dans un mélange, à parties égales, d'alc ther. La réaction est complète si, pour 1 p. d'acide an emploie 15 p. de la liqueur sulfuro-nitrique, formée de p des deux acides.

Le phénate de méthyle trinitré cristallise, par l'évap sa solution éthéro-alcoolique, sous la forme de tables l jaunâtres, douées de beaucoup d'éclat. L'eau ne le disso cool le dissout assez bien à chaud; l'éther le dissout à f bandonne par l'évaporation lente en belles tables rho

Il fond à 58 ou 60°, et se sublime sans altération par chaleur.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique le dissolvent à c l'altérer.

Ni l'ammoniaque ni la potasse diluée et bouillante ne l'ébullition; mais une lessive de potasse d'une con moyenne le colore en rouge brun intense, et le décompo ment par l'ébullition : il se produit alors un sel de pota luble, formé par l'acide picranisique (§ 1375), isomère picrique ou trinitrophénique.

Le sulfhydrate d'ammoniaque convertit le phénate d trinitré en méthyl-binitrophénidine (§ 1388[a]).

§ 1386. *Acide chrysanisique*[1], *isomère du phénate de n nitré*, $C^{14}H^{5}(NO^{4})^{3}O^{2}$. — Cet acide[2] s'obtient de la manière quantité considérable : on fait bouillir très-doucement de tranisique bien sec, pendant une demi-heure à trois quar au plus, avec 2 ½ à 3 fois son poids d'acide nitrique fuman de ce temps, on retire la matière du feu, et l'on verse

[1] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 454.

[2] L'acide chrysanisique représente l'acide méthyl-picrique, c'est-à dire que, dans lequel l'hydrogène non basique est remplacé par du méthyle.

quide acide et épais, produit dans cette réaction, 15 à 20 fois son volume d'eau; il s'en sépare aussitôt une huile jaune, qui ne tarde pas à se concréter. Ce produit solide est un mélange d'acide chrysanisique et de phénate de méthyle binitré ou trinitré, suivant la durée de la réaction; on le jette sur un filtre, après l'avoir réduit en poudre, et on le lave jusqu'à épuisement avec de l'ammoniaque étendue de 2 à 3 trois fois son volume d'eau. Les eaux de lavage, étant concentrées jusqu'au tiers environ de leur volume primitif, déposent par le refroidissement des aiguilles de chrysanisate d'ammoniaque. On redissout ce sel dans l'eau, et on précipite la solution par de l'acide nitrique faible; il se précipite ainsi des flocons jaunes d'acide chrysanisique, qu'on lave à l'eau froide. Après avoir exprimé ce produit, on le fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

L'acide chrysanisique se dépose alors, par le refroidissement, sous la forme de petites écailles d'un jaune d'or magnifique; ce sont les lames rhomboïdales ayant tout l'éclat et la belle couleur du bouton d'or. L'eau ne le dissout pas sensiblement à froid, mais elle en dissout de petites quantités à l'ébullition. L'alcool le dissout à peine à froid; il en prend beaucoup à chaud. L'éther le dissout également, surtout à chaud.

Il fond à une douce chaleur, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; à une température plus élevée, il donne une vapeur jaune qui se condense sur les parties froides, sous la forme de petites écailles très-brillantes.

Bouilli avec de l'acide nitrique concentré, il se transforme en acide picrique (trinitrophénique).

Distillé avec une dissolution de chlorure de chaux, il donne beaucoup de chloropicrine (§ 374).

Mis en présence de la quantité de potasse nécessaire à sa saturation, il donne un sel fort soluble; l'acide picrique, dans les mêmes circonstances, donne un sel peu soluble. Un excès de potasse décompose l'acide chrysanisique et le transforme en une matière brune.

Le *chrysanisate d'ammoniaque*, $C^{14}H^{4}(NH^{4})(NO^{4})^{3}O^{2}$, s'obtient en dissolvant l'acide chrysanisique dans un excès d'ammoniaque faible, et évaporant au bain marie; la solution se prend, par la concentration, en petites aiguilles brunes, très-brillantes à l'état sec.

La solution du chrysanisate d'ammoniaque donne, avec les sels

cuivriques, un précipité gélatineux d'un vert jaunâtre; avec les sels ferriques, un précipité jaune clair; avec les sels de zinc, un précipité jaune semblable au précédent, mais plus clair; avec le bichlorure de mercure, les liqueurs étant concentrées, des flocons jaune rougeâtre; avec le nitrate de cobalt, un précipité gélatineux jaune verdâtre; avec le nitrate de plomb, d'abondants flocons jaune de chrome.

Le *chrysanisate d'argent*, $C^{14}H^4Ag(NO^4)^2O^2$, se précipite sous la forme de flocons d'un beau jaune, par le mélange du nitrate d'argent et du chrysanisate d'ammoniaque.

Le *chrysanisate d'éthyle*, ou éther chrysanisique, $C^{14}H^4(C^4H^5)(NO^4)^2O^2$, s'obtient en faisant passer, à refus, un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide chrysanisique dans l'alcool concentré. Lorsque cette dissolution est saturée, on la fait bouillir doucement, puis on y verse de l'eau qui précipite le chrysanisate d'éthyle à l'état de flocons volumineux; on les lave à l'eau ammoniacale, et on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant. On obtient ainsi des écailles transparentes d'un jaune d'or très-riche. L'éther dissout également ce corps à chaud, et l'abandonne, par l'évaporation, sous la forme de petites lames très-brillantes. Quand on le chauffe, il fond à environ 100°.

§ 1387. *Dérivés par réduction des dérivés nitriques du phénate de méthyle.* — Le sulfhydrate d'ammoniaque attaque le phénate de méthyle nitré, binitré ou trinitré, en donnant des alcalis particuliers [1], savoir :

La méthyl-phénidine, ou anisidine. $C^{14}H^9NO^2$,
La méthyl-nitrophénidine, ou nitranisidine. . . . . $C^{14}H^8(NO^4)NO^2$,
La méthyl-binitrophénidine, ou binitranisidine. . . . . $C^{14}H^7(NO^4)^2NO^2$.

La *méthyl-phénidine* ou anisidine, $C^{14}H^9NO^2$, est le produit de la réduction du phénate de méthyle nitré. On dissout ce dernier corps dans une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque; on évapore à une douce chaleur, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique à la liqueur brune, réduite au tiers ou au quart de son volume, et l'on filtre après y avoir ajouté un peu d'eau, afin de séparer le soufre. La liqueur filtrée, étant évaporée doucement, dépose des aiguilles de chlorhydrate de méthyl-phé-

[1] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 113, 114, 152.

idine. On dessèche ce sel sur du papier buvard, et on le distille vec une lessive concentrée de potasse. Les vapeurs d'eau, qui se égagent entraînent avec elles la méthyl-phénidine sous la forme une huile qui se concrète par le refroidissement.

La méthyl-phénidine se présente en cristaux. Elle se combine vec les acides pour former des sels.

Le *chlorhydrate* cristallise en fines aiguilles incolores.

Le *chloroplatinate* se dépose, par le refroidissement, sous la orme d'aiguilles jaunes, si l'on verse une solution concentrée du hlorhydrate dans une solution également concentrée de bichlorure de platine.

Le *nitrate*, le *sulfate* et l'*oxalate* sont cristallisables.

§ 1388. La *méthyl-nitrophénidine* ou nitranisidine, $C^{14}H^{8}(NO^{4})O^{2}$, se produit par la réduction du phénate de méthyle binitré au oyen du sulfhydrate d'ammoniaque; l'attaque est très-prompte, : l'on obtient un abondant dépôt de soufre, tandis que l'alcool reent en dissolution du sulfhydrate de méthyl-nitrophénidine. On iduit la liqueur, par l'évaporation, au tiers environ de son voume, on ajoute un léger excès d'acide chlorhydrique étendu, on fait ouillir, et l'on filtre. On verse de l'ammoniaque caustique dans liqueur filtrée, on lave le précipité, et on le fait cristalliser dans alcool bouillant.

La méthyl-nitrophénidine cristallise en longues aiguilles couur grenat, douées de beaucoup d'éclat. Insoluble dans l'eau oide, elle se dissout assez bien dans l'eau bouillante. L'alcool ouillant la dissout également bien. L'éther la dissout aisément, urtout à chaud.

Elle fond à une douce chaleur, et se prend par le refroidissenent en une masse radiée. Chauffée doucement à une température lus élevée, elle émet des vapeurs jaunes qui se condensent sur les arties froides en aiguilles de même couleur.

Le brome l'attaque vivement, en donnant un produit qui n'a pas le propriétés alcalines.

L'acide nitrique fumant la décompose avec énergie, surtout à chaud, en produisant une matière visqueuse, insoluble dans les acides.

Les chlorures de benzoïle, de cinamyle, de cumyle et d'anisyle attaquent la méthyl-nitrophénidine, en produisant de l'acide chlorhydrique et des composés semblables à la benzamide et à la benzanilide.

La méthyl-nitrophénidine se dissout aisément dans les acides, et donne des sels cristallisables avec plusieurs d'entre eux.

Le *chlorhydrate*, $C^{14}H^{8}(NO^{4})NO^{2},HCl$, s'obtient en belles aiguilles, presque incolores à l'état de pureté, peu solubles dans l'eau froide, fort solubles dans l'eau bouillante.

Le *chloroplatinate*, $C^{14}H^{8}(NO^{4})NO^{2},HCl,PtCl^{2}$, se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles orangé brun, lorsqu'on verse une solution concentrée et chaude de bichlorure de platine dans une solution également concentrée et chaude de chlorhydrate de méthyl-nitrophénidine.

Le *bromhydrate*, $C^{14}H^{8}(NO^{4})NO^{2}$, cristallise en aiguilles presque incolores s'il a été préparé avec soin.

Le *sulfate*, $2\,C^{14}H^{8}(NO^{4})NO^{2},S^{2}O^{6},2\,HO$, s'obtient sous la forme d'aiguilles déliées, d'un aspect soyeux, et groupées autour d'un centre commun. Il se dissout aisément dans l'eau, surtout aiguisée d'acide sulfurique.

Le *nitrate*, $C^{14}H^{8}(NO^{4})NO^{2},NO^{6}H$, cristallise en aiguilles qui peuvent acquérir de grandes dimensions par un refroidissement lent. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

§ 1388ᵉ. La *méthyl-binitrophénidine* ou binitranisidine, $C^{14}H^{7}(NO^{4})^{2}NO^{2}$, se produit lorsqu'on met le phénate de méthyle trinitré en digestion, à une douce chaleur, avec une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque; la liqueur acquiert une couleur rouge de sang de plus en plus foncée, et finit par se prendre en masse au bout de quelque temps. Quand la réaction cesse de se manifester, on porte le mélange à l'ébullition, et l'on évapore la liqueur au tiers environ de son volume primitif. On ajoute alors un excès d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, on fait bouillir, et l'on filtre. La liqueur filtrée, étant traitée par l'ammoniaque, dépose la méthyl-binitrophénidine sous la forme de flocons d'un rouge foncé.

La méthyl-binitrophénidine ainsi obtenue se présente, après la dessiccation, à l'état d'une poudre tantôt d'un rouge vif, tantôt d'un rouge violacé, suivant la concentration de la liqueur d'où on l'a précipitée, et sans apparence de cristallisation. L'eau n'en dissout que des traces à froid; à la température de l'ébullition, elle en prend de très-petites quantités en se colorant en jaune orangé. L'alcool n'en dissout qu'une faible portion à froid; bouillant, il en dissout des quantités assez notables, qu'il abandonne par un re-

froidissement lent, sous la forme d'aiguilles d'un violet noirâtre. L'éther la dissout en petite quantité à chaud.

Elle fond à une température peu élevée, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, radiée, d'un violet noirâtre, présentant l'aspect du cinabre.

Elle forme avec les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique des sels solubles et cristallisables, si l'on a soin d'employer un excès d'acide : l'eau détruit ces combinaisons en mettant en liberté la méthyl-binitrophénidine.

L'acide nitrique fumant attaque vivement cette base à la température de l'ébullition, et donne une matière résinoïde, brun jaunâtre, se dissolvant dans la potasse avec une couleur brune très-intense.

§ 1390. *Dérivés sulfuriques du phénate de méthyle*[1]. — De même que l'hydrate de phényle (phénate d'hydrogène) se dissout dans l'acide sulfurique concentré pour donner l'acide sulfophénique ou phényl-sulfurique (§ 1408), de même le phénate de méthyle donne, dans ces circonstances, l'acide méthyl-sulfophénique :

$$\text{Acide sulfophénique.} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5}.O \\ HO \end{matrix}\right\} S^{2}O^{6},$$

$$\text{Acide méthyl-sulfophénique.} \ldots \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3}).O \\ HO \end{matrix}\right\} S^{2}O^{6}.$$

L'acide sulfurique anhydre donne en outre, avec le phénate de méthyle, une combinaison neutre contenant :

$$C^{28}H^{14}S^{2}O^{8} = \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3}).O \\ C^{12}H^{4}(C^{2}H^{3}).O \end{matrix}\right\} S^{2}O^{6}.$$

L'*acide méthyl-sulfophénique* ou sulfanisolique n'est connu qu'en dissolution.

Saturé par du carbonate de baryte, la liqueur acide donne un *sel de baryte* soluble, cristallisable, et qui, desséché, renferme $C^{14}H^{7}BaS^{2}O^{8} + aq$.

Le *corps neutre* ou sulfanisolide, $C^{28}H^{14}S^{2}O^{8}$, est à l'acide méthyl-sulfophénique ce que le sulfate d'éthyle est à l'acide éthyl-sulfurique. Lorsqu'on dirige les vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans du phénate de méthyle refroidi, elles sont absorbées, et peu à peu le liquide s'épaissit : si l'on verse alors de l'eau sur le produit, la matière non altérée vient surnager, et le corps neutre en

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 357.

question se dépose au fond sous la forme de fines aiguilles, tandis que de l'acide méthyl-sulfophénique reste en dissolution. On exprime le corps neutre et on le fait cristalliser dans l'alcool. Il se présente sous la forme d'aiguilles déliées, d'un éclat argentin. Il est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à une douce chaleur, et se sublime à une température plus élevée. L'acide sulfurique le dissout et le transforme en acide méthyl-sulfophénique.

§ 1391. Phénate d'éthyle [1], phénétol ou salithol, $C^{16}H^{10}O^2 = C^{12}H^5(C^4H^5)O^2$. — On l'obtient par la distillation sèche de la combinaison, parfaitement desséchée, que le salicylate d'éthyle forme avec la baryte; on purifie le produit huileux en le lavant à chaud avec de l'eau alcaline, et en le rectifiant après l'avoir laissé en digestion sur des fragments de chlorure de calcium fondu.

C'est un liquide incolore, très-mobile, plus léger que l'eau, d'une odeur aromatique agréable; insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 172°.

Une dissolution de potasse ne lui fait éprouver aucune altération.

L'acide sulfurique le transforme en un acide copulé dont le sel de baryte est soluble et cristallisable.

Le chlore et le brome le convertissent en des produits cristallisables.

L'acide nitrique fumant l'attaque avec énergie : si l'on emploie cet acide en petite quantité, il se produit une huile d'un brun rougeâtre; si l'on fait bouillir le phénate d'éthyle avec un excès d'acide fumant, on obtient un composé binitré.

§ 1392. *Dérivés nitriques du phénate d'éthyle* [2]. — Lorsqu'on verse de l'acide nitrique fumant sur le phénate d'éthyle, il se produit une action assez vive, et le mélange s'échauffe considérablement. Le phénate d'éthyle ayant été traité par son volume d'acide nitrique, il se sépare une huile brune qui se précipite au fond du vase.

Le *phénate d'éthyle nitré* ou nitrophénétol paraît constituer cette huile. Toutefois celle-ci ne présente pas de point d'ébullition constant, et, si on la rectifie, les dernières portions de la distillation se

[1] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], XXVII, 463. — Baly, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIII, 208.

[2] Cahours (1849), *loc. cit.* — Baly, *loc. cit.*

figent par le refroidissement en donnant des cristaux du dérivé binitré.

Le *phénate d'éthyle binitré*, binitrophénétol ou binitrosalithol, contient $C^{16}H^{8}(NO^{4})^{2}O^{2}$. Pour le préparer, on traite le phénate d'éthyle par son volume d'acide nitrique fumant, en ayant soin d'ajouter ce dernier par petites portions, puis on fait bouillir pendant quelques minutes. La liqueur, d'abord foncée, s'éclaircit peu à peu; on arrête alors l'ébullition, et l'on y verse de l'eau. Celle-ci précipite une huile qui finit par se concréter entièrement; on fait cristalliser ce produit dans l'alcool bouillant.

Le phénate d'éthyle binitré cristallise en aiguilles jaunes qui ressemblent beaucoup au phénate de méthyle binitré. Distillé avec ménagement, il se sublime sans résidu; chauffé brusquement, il se décompose avec ignition, en laissant un abondant dépôt de charbon.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le transforme en éthyl-nitrophénidine.

Le *phénate d'éthyle trinitré* ou éther picrique[1] se produit, suivant M. Mitscherlich, lorsqu'on fait bouillir pendant quelques heures une solution d'acide picrique dans l'alcool additionné d'un peu d'acide sulfurique; on ajoute ensuite de l'ammoniaque et de l'eau. Le produit cristallise en paillettes légèrement jaunâtres, fusibles à 94°; il commence à bouillir à 300°, et se décompose. Il est sans odeur, mais il possède une saveur mordicante et amère. A froid, il est peu soluble dans l'alcool; l'alcool bouillant le dissout mieux.

M. Erdmann n'a pas réussi à obtenir l'éther picrique par ce procédé.

§ 1393. *Dérivés par réduction des dérivés nitriques du phénate d'éthyle*. — L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le phénate d'éthyle nitré n'a pas été examinée; elle donnerait probablement l'éthyl-phénidine.

L'*éthyl-nitrophénidine*[2] ou nitrophénétidine renferme $C^{16}H^{10}NO^{2}NO^{2}$. Lorsqu'on fait passer simultanément un courant d'acide sulfhydrique et un courant d'ammoniaque à travers une solution alcoolique de phénate d'éthyle binitré, on obtient bientôt un dépôt de soufre, tandis que l'alcool retient en dissolution de l'éthyl-nitrophénidine.

[1] Mitscherlich, *Lehrb. d. Chemie*, t. I, p. 221. *Journ. f. prakt. Chem.*, XXII, 95. — Erdmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVII, 43.
[2] Cahours (1849), *loc. cit.*

Cet alcali cristallise en aiguilles brunes entièrement s
à la méthyl-nitrophénidine.

Il réagit à chaud sur le chlorure de benzoïle, en d
produit cristallisant dans l'alcool en petites aiguilles.

Il forme des *sels* cristallisables avec les acides chlor
nitrique et sulfurique.

§ 1394. Phénate d'amyle[1] ou phénamylol, $C^{22}H^{16}O^2$
$(C^{10}H^{11})O^2$. — On l'obtient en faisant réagir de l'iodur
sur du phénate de potasse dans un tube fermé à la lampe
à 100 ou 120°. Il se présente sous la forme d'une huil
incolore, plus légère que l'eau, douée d'une agréable odeu
tique, et bouillant entre 224 et 225°.

L'acide nitrique fumant l'attaque avec une extrême vi
le transforme en une huile pesante, qui, traitée par une d
alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, donne une ba
lisée (*amyl-nitrophénidine* ou nitrophénamylidine) susc
former des sels cristallisables.

L'acide sulfurique le dissout en prenant une couleur ro
ajoutée à la liqueur n'en précipite rien; celle-ci, trait
carbonate de baryte, fournit par l'évaporation un sel cri

Acide oxyphénique.

Syn. : Bioxyde de phényle, pyrocatéchine, acide pyromorintanniq

Composition : $C^{12}H^6O^4$.

§ 1395. Ce corps se produit par la distillation sèche d
chine[2] (principe du cachou) et de l'acide morintannique[3]
du bois jaune); il paraît aussi se former par la distillati
de la gomme ammoniaque et de la peucédanine.

Pour le préparer, on soumet le cachou à l'action de la
dans une cornue spacieuse. On obtient ainsi une liqueu
chargée de matières goudronneuses; ce produit est aban
l'évaporation spontanée, jusqu'à ce qu'il se soit pris en u
épaisse et cristalline. On soumet celle-ci à l'action de la pres
des doubles de papier joseph, et on purifie les cristaux d'ac
phénique par la sublimation.

[1] Cahours (1851), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXII, 61.

[2] Reinsch (1839), *Repert. f. d. Pharm.*, LXVIII, 54. — Zwenger, *Ann. d*
u Pharm., XXXVII, 327.

[3] R. Wagner, *Journ. f. prakt. Chem*, LII, 109, LV, 65, et *Ann. der*
Pharm, LXXXIV, 285.

La préparation de ce corps par l'acide morintannique se fait par même procédé. Lorsqu'on soumet l'acide morintannique à l'ac-on de la chaleur, il fond et se décompose en acide carbonique et un liquide incolore qui distille, en même temps qu'il reste un arbon volumineux. Le liquide se concrète en une masse cristal-ie, ayant l'odeur de l'acide phénique; on la purifie par la subli-ation, après l'avoir exprimée entre des doubles de papier à filtrer.

L'acide oxyphénique est fort soluble dans l'eau, plus soluble en-re dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther. La solution aqueuse dépose sous la forme de prismes rectangulaires, terminés par un eau. (Ces cristaux appartiennent au système rhombique. Com-naison observée, $\infty \dot{P}\infty$. $\infty \ddot{P}\infty$. n $\ddot{P}\infty$. Inclinaison des faces, $\dot{P}\infty : \infty \ddot{P}\infty = 90°$; n $\ddot{P}\infty$: n $\ddot{P}\infty = 116°$. Les faces $\infty \dot{P}\infty$ sont peu ondulées; les faces $\infty \ddot{P} \infty$ sont striées horizontalement; les es n $\ddot{P} \infty$ sont lisses et brillantes). Il a donné à l'analyse [1]:

	Zwenger.			Wagner.				
	a	*a*	*a*	*a*	*b*	*b*	*b*	Calcul.
Carbone. . .	64,71	64,31	64,95	65,32	65,51	65,45	65,61	65,45
Hydrogène. .	5,68	5,43	5,68	5,64	5,86	5,62	5,68	5,46
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	»	»	29,09
								100,00

L'acide oxyphénique, recristallisé dans l'eau, présente une réac-on acide à peine sensible; il a une saveur légèrement amère, ppelant celle de l'acide phénique.

Les cristaux séchés à 80° fondent à 110° ou 115°; la matière ndue bout entre 240 et 245°. Les vapeurs sont incolores, et se ondensent en un liquide qui forme de beaux cristaux par le re-oidissement.

On peut distiller l'acide oxyphénique sur la potasse, la chaux la baryte caustiques, sans qu'il y ait décomposition.

Sa solution dans la potasse ou dans l'ammoniaque caustiques, posée à l'air, en absorbe l'oxygène, devient verte, puis brune, et fin noire et opaque. La solution dans les carbonates alcalins comporte d'une manière semblable. Lorsqu'on fait tomber dans l'eau de chaux une goutte d'une solution aqueuse et concentrée acide oxyphénique, la liqueur devient verte et brunit peu à peu.

Sa solution aqueuse réduit aisément le chlorure d'or, le nitrate argent et le bichlorure de platine.

[1] *a* Acide oxyphénique préparé par le cachou; *b id.* préparé par l'acide morintannique.

Elle n'altère pas les sels ferreux, mais elle donne ave chlorure de fer (avec les sels ferroso-ferriques) une c vert foncé, qui passe au rouge foncé par l'addition de niaque, de la potasse ou de l'eau de baryte; cette réactio caractéristique.

L'acide oxyphénique ne précipite pas les solutions de d'émétique et de sels de quinine.

Il précipite en blanc l'acétate de plomb; le précipité a l'analyse 69,5 — 68,7 p. c. d'oxyde (Wagner; 70,0 p. c ger. La formule $C^{12}H^4Pb^2O^4$ en exigerait 70,8 p. c.)

L'acide nitrique transforme l'acide oxyphénique en aci que, coloré en jaune par des traces d'une matière nitrogé férente de l'acide picrique.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de transforme l'acide oxyphénique en chloranile (§ 1461):

$$\underset{\text{Ac-oxyphén.}}{C^{12}H^6O^4} + 10\,Cl = \underset{\text{Chloranile.}}{C^{12}Cl^4O^4} + 6\,ClH.$$

Le produit que nous venons de décrire n'a pas encore sammeht étudié dans ses rapports avec les autres comb phéniques, et ce n'est qu'en raison de sa composition que considérons provisoirement comme le bioxyde de phényle

Dérivés chlorés de l'acide oxyphénique.

§ 1396. L'action du chlore sur l'acide oxyphénique n'a examinée, mais on connaît un acide chloré qui semble dé bioxyde de phényle : c'est *l'acide chloronicéique*, obt M. Saint Évre en soumettant l'acide benzoïque (acide phé nique) à une action à la fois oxydante et chlorurante.

§ 1387. *Acide chloronicéique*[1], dit aussi acide phényliq nochlorure, $C^{12}H^4ClO^4$. — Pour obtenir ce corps, on fait froid un courant de chlore dans une solution aqueuse et fo alcalisée de benzoate de potasse. Les doses qui convien mieux à cette opération sont : 60 grammes d'acide benzoïq grammes de potasse à la chaux, 300 à 350 grammes d'e

[1] Saint Évre (1818), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e XXV, 484. — Suivant Kopp (*Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1847, p. 198), on obtiendrait chlorobenzoïque $C^{14}H^4ClO^4$, en faisant agir du chlore sur de l'acide benzoïq dans un excès de soude, cet acide chlorobenzoïque formerait des sels cristall solubles dans l'eau

dissout la potasse à une douce chaleur, on y introduit ensuite l'acide benzoïque, et on attend que le tout soit refroidi avant d'y faire passer le courant de chlore. Il convient de terminer le tube à gaz qui amène le chlore, par un tube large et ébréché à sa partie inférieure, afin d'éviter les engorgements. Au bout de quelque temps, on voit la liqueur prendre les nuances successives du jaune, du jaune verdâtre, du vert clair, puis elle jaunit de nouveau et abandonne en dernier lieu un dépôt abondant, sous la forme d'une bouillie grisâtre et cristalline. Pendant toute la durée de la réaction, il se dégage de l'acide carbonique. Le précipité se compose de chlorate de potasse, d'une petite quantité de benzoate non-altéré, et du sel de potasse de l'acide chloronicéique; la liqueur surnageante renferme en dissolution du benzoate de potasse et du chlorure de potassium. On ajoute à la masse la moitié environ de son volume d'eau; on sature la liqueur, à une douce chaleur, par un courant d'acide carbonique, et l'on achève la saturation par une petite quantité d'acide chlorhydrique étendu. On porte alors le tout à l'ébullition; peu à peu le magma qui s'était précipité se redissout, et on voit aussitôt apparaître une substance oléagineuse qui se concrète par le refroidissement : c'est l'acide chloronicéique. On le purifie de l'acide benzoïque qu'il peut encore contenir, par des fusions répétées dans l'eau bouillante, ainsi que par des cristallisations dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'acide chloronicéique pur constitue de petits cristaux groupés en choux-fleurs, et se présentant au microscope sous la forme de prismes aciculaires à quatre pans. Il fond à 150°; sa densité est de 1,29 à l'état fondu. Il bout à 215°. Il est volatil sans décomposition, et se sublime en aiguilles aplaties, d'un aspect gras, et groupées autour d'un centre commun. Son odeur est vive et pénétrante.

Il a donné à l'analyse :

	Expérience.				Calcul.
Carbone. . .	49,72	51,51	50,09	50,06	50,00
Hydrogène. .	2,87	3,70	3,50	3,39	3,47
Chlore. . . .	23,80	23,54	23,73	24,15	24,30
Oxygène. . .	23,61	21,25	21,68	22,40	22,23
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Traité par l'acide sulfurique fumant, l'acide chloronicéique donne un acide copulé dont le sel de baryte est soluble. Avec l'acide nitrique fumant, il donne un acide nitrogéné (§ 1398).

Il résiste à l'action prolongée d'un courant de chl même sous l'influence de la chaleur.

Il n'est pas attaqué par l'amalgame de potassium.

Distillé sur la chaux ou la baryte, il donne un hydr solide et un corps chloré liquide (§ 1399).

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{12}H^4(NH^4)ClO^4$, cristallise en larg micacées, fusibles et volatiles sans décomposition.

Le *sel de baryte*, $C^{12}H^4BaClO^4$, constitue une poudre cristalline, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l chaud; il se décompose par la chaleur en donnant un mé deux hydrocarbures, l'un solide, l'autre liquide, en mên qu'il reste du charbon.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^4AgClO^4$, préparé avec des liqueu liques, se précipite sous la forme de flocons blancs que et la dessiccation changent en une poudre cristalline. L'a ce sel a donné :

	Expérience.		Calcul.
Carbone.	29,22	29,19	28,68
Hydrogène. . .	2,08	2,03	1,59
Argent.	43,31	43,11	43,02

Le *chloronicéate d'éthyle*, $C^{12}H^4(C^4H^5)ClO^4 = C^{16}H^9$ présente sous la forme d'un liquide incolore; sa densit 0,981 à 10°; il bout à 230°. On le prépare à la manière o au moyen d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux, débarrasse, par une rectification sur de la litharge, de l'a pourrait retenir en dissolution.

L'*amide chloronicéique*, $C^{12}H^6ClNO^2$, s'obtient aisément donnant dans un flacon, pendant quelque temps, une alcoolique de chloronicéate d'éthyle au contact de l'amm L'amide cristallise, par l'évaporation, en lames incolor aspect gras, et fusibles à 108°.

§ 1398. L'*acide nitro-chloronicéique*, $C^{12}H^4(NO^4)ClO^4$, d l'acide chloronicéique par la substitution de NO^4 à H. L'a trique fumant attaque l'acide chloronicéique avec viole dissout, et ne tarde pas à déposer le dérivé nitrique; celu tallise en larges lames micacées, d'un éclat gras, et solub l'alcool.

Le *nitro-chloronicéate d'éthyle*, $C^{12}H^3(C^4H^5)(NO^4)ClO^4$, lide et cristallise en larges lames incolores.

ı-mère de la préparation de l'acide nitro-chloronicéique par l'évaporation, de longues aiguilles incolores, qui ren- t les éléments de l'acide citraconique dans lequel 2 atomes ɔgène seraient remplacés par NO^4 et $Cl = C^{10}H^4(NO^4)ClO^4$:

	Expérience.	Calcul.
Carbone.	33,77	33,89
Hydrogène.	2,29	2,26
Chlore.	19,67	19,78
Azote.	8,14	7,90
Oxygène.	36,13	36,17
	100,00	100,00

399. Lorsqu'on distille, dans une cornue, l'acide chloroni- avec un excès de chaux ou de baryte caustique, il passe d un liquide légèrement coloré en jaune brunâtre, puis ction semble éprouver un temps d'arrêt; en continuant cation de la chaleur, on voit se condenser un produit , tandis que la cornue retient un résidu charbonneux con- du chlorure de calcium ou de baryum.

Saint-Èvre donne le nom de *paranicène* à la substance so- t celui de *nicène monochloré* au liquide qui distille en pre- ieu. La composition et le mode de formation de ces corps paraissent pas suffisamment établies.

ɜe paranicène ne renferme que du carbone et de l'hydro- pour le purifier, il faut le faire passer une seconde fois sur chaux chauffée au rouge sombre. Il est solide, d'une cou- trine, d'une odeur et d'une saveur pénétrantes; il cristallise ges lames, se dissout dans l'alcool et l'éther, présente une é de 1, 24, et bout à 365°. Il paraît renfermer $C^{20}H^{11}$; densité ɔeur trouvée = 4,79 (?), id. calculée = 4,62 pour 4 volumes. nalyse a donné :

	Expérience.					Calcul.
rbone. .	87,84	90,96	90,84	90,40	90,90	90,90
drogène.	6,08	8,96	9,07	9,09	9,05	9,05

cide nitrique fumant attaque avec énergie le paranicène et ar le dissoudre; la liqueur dépose par le refroidissement des les solubles dans l'alcool et l'éther, et renfermant $C^{20}H^{11}$. Ce produit est mélangé d'une petite quantité de matière ɔïde.

Le nicène monochloré contient du carbone, de l'hydrogène

et du chlore. Convenablement rectifié, il se présente sous d'un liquide légèrement ambré, d'une densité de 1,141 bout à 292° ou 294°. Il paraît contenir $C^{20}H^{20}Cl^{2}$ = 4 densité de vapeur trouvée = 7,52 ; id. calculée = 6,98. So a donné :

	Expérience.					C
Carbone. . .	61,1	60,8	60,6	60,6	60,8	
Hydrogène. .	5,8	5,4	5,7	5,4	5,4	
Chlore. . . .	35,0	35,1	35,1	35,1	35,1	
	103,9	101,3	101,4	101,1	101,0	1

L'acide nitrique attaque avec violence le nicène monoc produisant un corps $C^{20}H^{8}(NO^{4})^{4}Cl^{2}$ cristallisé en longue soyeuses, solubles dans l'alcool et l'éther.

§ 1400. En soumettant à l'action du sulfhydrate d'am les dérivés nitriques du paranicène et du nicène mo M. Saint-Évre obtient deux alcalis particuliers, que ce appelle *paranicine* et *chloronicine*.

α. La *paranicine*, $C^{20}H^{13}N$, dissoute dans un acide et p par l'ammoniaque, se présente en flocons neigeux et i solubles à froid dans l'éther, qui la laisse, après l'évapora la forme d'une huile jaunâtre. Elle a donné à l'analyse :

	Expérience.		Calcul.
Carbone.	81,30	81,38	81,63
Hydrogène. . .	8,85	8,79	8,84
Azote.	9,51	»	9,53

Le *chlorhydrate de paranicine*, $C^{20}H^{13}N,HCl$, se pr petits cristaux octaédriques, solubles dans l'eau, même à d'une réaction acide au papier de tournesol.

Le *chloroplatinate*, $C^{20}H^{13}N,HCl,PtCl^{2}$, se présente sous d'un précipité cristallin à peine soluble dans l'éther. Il e et, à la longue, s'altère à l'air et à la lumière. Il a donné à l

	Expérience.	Calcul.
Carbone.	33,71	34,28
Hydrogène.	4,31	4,00
Chlore.	29,90	30,00
Platine.	27,77	27,72

β. La *chloronicine*[1], $C^{20}H^{12}Cl^{2}N^{2}$, se précipite sous la

[1] M. Saint-Évre représente la chloronicine par la moitié de la formule que adoptée.

flocons bruns, solubles dans un excès d'eau. L'analyse qui concorde le mieux avec la formule théorique a donné :

	Expérience.	Calcul.
Carbone.	51,54	52,18
Hydrogène. . . .	5,61	5,21
Chlore.	29,58	30,43
Azote.	13,39	12,18

Le *chlorhydrate de chloronicine* cristallise en prismes déliés, groupés autour d'un centre commun, d'une légère teinte jaune, fort solubles dans l'eau, même à froid; il brunit peu à peu à l'air et à la lumière.

Le *bichloroplatinate*, $C^{20}H^{12}Cl^2N^2$, 2 (HCl,$PtCl^2$), est un précipité grenu, jaune foncé, renfermant :

	Expérience.	Calcul.
Carbone. . . .	18,83	18,86
Hydrogène. . .	1,93	2,20
Chlore.	43,64	44,02
Platine.	30,22	30,52

Le *biacétate*, $C^{20}H^{12}Cl^2N^2$, 2 $C^4H^4O^4$, cristallise en prismes a quatre pans, légèrement colorés en jaune, à réaction acide, altérables à l'air humide et à la lumière. Il contient :

	Expérience.		Calcul.
Carbone.	47,56	»	48,00
Hydrogène. . . .	6,32	»	5,71
Chlore.	19,56	20,20	20,00
Azote.	8,72	8,10	8,00

Dérivés nitriques de l'acide oxyphénique.

§ 1401. *Acide oxypicrique*[1], ou acide styphnique, dit aussi amer artificiel ou tannin artificiel de l'extrait de Brésil, $C^{12}H^3(NO^4)^3O^4 = C^{12}H^3N^3O^{16}$. — Ce corps, obtenu pour la première fois à l'état impur par M. Chevreul, a été étudié et analysé dans ces derniers temps par M. Erdmann, ainsi que par MM. Boettger et Will. Il se produit par l'action de l'acide nitrique sur plusieurs gommes-résines, telles que la résine ammoniaque, l'assa fœtida, le galbanum, le sagapénum, etc., ainsi que sur les extraits aqueux du

[1] Chevreul (1808), *Ann. de Chim.*, LXVI, 246; LXXIII, 43. — O. L. Erdmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVII, 409; XXXVIII, 355. — R. Boettger et Will, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVIII, 273. — F. Bothe, *Journ. f. prakt. Chem.*, XLVI, 376.

bois de Brésil, du bois jaune, du bois de santal. Il se fo
lorsqu'on traite par l'acide nitrique l'acide euxanthique ou
thone, la peucédanine, etc.

L'assa fœtida et l'extrait de bois de Brésil sont les m
plus avantageuses pour la préparation de l'acide oxypic
traite 1 p. d'assa fœtida avec 4 à 6 p. d'acide nitriqu
(l'acide du commerce étendu de son volume d'eau); on n
d'abord qu'à 70 ou 75°; dès que la réaction violente qu
alors s'est calmée, on fait bouillir jusqu'à disparition de
tière solide. L'oxydation est terminée quand la solutio
par l'addition de l'eau, une poudre grenue au toucher; s
sépare un précipité floconneux, il faut continuer l'
avec l'acide nitrique. On évapore alors à consistance de
ajoute beaucoup d'eau, et, après avoir porté à l'ebull
ajoute du carbonate de potasse, tant qu'il y a effervesce
ayant soin de n'en pas prendre d'excès, afin de ne pas
les parties résineuses qui pourraient encore se trouver
quide. Après la neutralisation, on filtre, on concentre et l
donne à cristallisation. Il se sépare alors un sel de po
soluble sous la forme d'une croûte brune ou de fine
groupées en mamelons. On fait recristalliser ce sel dans
quantité d'eau bouillante, et l'on en précipite l'acide ox
par l'acide nitrique.

On procède d'une manière semblable pour le trait
l'extrait de bois de Brésil.

L'assa fœtida donne environ 3 p. c. d'acide oxypicrique
de bois de Brésil en fournit jusqu'à 18 ½ p. c.

L'acide oxypicrique se précipite à l'état d'une poudr
ou de paillettes ayant la forme de feuilles de fougère;
à l'eau froide, et on le dissout dans l'alcool absolu et
On l'obtient alors en assez gros cristaux prismatiques, d
jaune.

Il exige 88 p. d'eau à 62° pour se dissoudre; l'alc
ther le dissolvent aisément. Sa saveur n'est ni amère
mais un peu astringente; dissous dans l'alcool ou l'eau,
l'épiderme d'une manière persistante.

Il rougit fortement le tournesol et décompose aisém
bonates.

Chauffé avec précaution sur une lame de platine, il f

prend par le refroidissement en une masse radiée; par une plus forte chaleur, il exhale des vapeurs qui s'enflamment aisément. Il détone légèrement par un échauffement brusque.

Les acides nitrique et chlorhydrique concentrés ne l'attaquent pas à l'ébullition. Il se dissout aisément dans l'acide nitrique concentré, et l'eau l'en sépare sous la forme d'une poudre blanche. L'eau régale le décompose entièrement en donnant de l'acide oxalique. L'acide sulfurique concentré le décompose également à chaud.

Si l'on saupoudre d'acide oxypicrique un morceau de potassium bien sec, et qu'on le presse légèrement avec un corps dur, l'acide s'enflamme; le sodium ne produit pas le même effet.

Une solution aqueuse et concentrée d'acide oxypicrique dissout, surtout à chaud, le fer et le zinc avec assez de facilité; la solution est d'un vert foncé ou d'un brun verdâtre.

L'hydrogène sulfuré ne l'attaque pas, mais une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque le colore en brun-rouge foncé.

On ne parvient pas à éthérifier l'acide oxypicrique en le chauffant avec de l'alcool et de l'acide sulfurique.

§ 1402. Les *oxypicrates* partagent, avec les picrates, à un degré plus ou moins élevé, la propriété de faire explosion d'une manière énergique, quand on les chauffe doucement.

Les sels neutres renferment 2 atomes de métal :

Oxypicrates neutres, $C^{12}HM^2(NO^4)^3O^4$.

Le charbon animal enlève de l'oxyde à la plupart des oxypicrates métalliques, dissous dans l'eau.

Le *sel d'ammoniaque neutre*, $C^{12}H(NH^4)^2(NO^4)^3O^4$, cristallise en aiguilles orangées anhydres.

Le *sel d'ammoniaque acide*, $C^{12}H^2(NH^4)(NO^4)^3O^4$, cristallise en longues aiguilles aplaties, ou, dans une solution fort concentrée, en aiguilles capillaires, comme feutrées. Il est moins soluble dans l'eau que le sel neutre.

Le *sel de potasse neutre*, $C^{12}HK^2(NO^4)^3O^4$, s'obtient en aiguilles orangées, minces et raccourcies, peu solubles dans l'eau.

Le *sel de potasse acide*, $C^{12}H^2K(NO^4)^3O^4 + 2$ aq., s'obtient en saturant par du carbonate de potasse une certaine quantité d'acide oxypicrique, et en ajoutant au produit une quantité d'acide égale à la première. Il forme des aiguilles capillaires, jaune clair, qui perdent à 100° leur eau de cristallisation.

Le sel de soude neutre, $C^{12}HNa^2(NO^4)^3O^4 + 5$ aq (?), est fort soluble dans l'eau, et se prend en petites aiguilles jaune clair. A 100° il perd toute son eau de cristallisation (13,08 pour 100).

Le sel de soude acide ne s'obtient pas cristallisé.

Le sel de baryte, $C^{12}HBa^2(NO^4)^3O^4 + 4$ aq., comme celui de plomb, est fort peu soluble et s'obtient en aiguilles orangées, très-raccourcies. A 100°, il perd de 3,90 à 4,27 pour 100 d'eau.

Le sel de strontiane, $C^{12}HSr^2(NO^4)^3O^4 + 4$ aq., est bien plus soluble que le sel de baryte; il cristallise fort aisément, dans une solution moyennement concentrée, sous la forme de mamelons très-gros, composés de longues aiguilles jaune clair. Il perd, à 100°, 7,02 pour 100 d'eau.

Le sel de chaux, $C^{12}HCa^2(NO^4)^3O^4 + 7$ aq. (?), est très-soluble dans l'eau, et cristallise en mamelons qui perdent 10,22 pour 100 d'eau à 100° (4 atomes).

Le sel de magnésie est fort soluble, et s'obtient difficilement sous forme cristallisée.

Le sel de zinc est le plus soluble de tous les oxypicrates; il est déliquescent et cristallise difficilement.

Le sel de cadmium est déliquescent.

Le sel de nickel cristallise difficilement en aiguilles jaune clair, fort solubles.

Le sel de nickel et de potasse forme des croûtes cristallines de couleur brune.

Le sel de cobalt forme des aiguilles brun clair, fort solubles. *Le sel de cobalt et d'ammoniaque* constitue des aiguilles d'un jaune brun. *Le sel de cobalt et de potasse* forme des mamelons bruns et durs.

Le sel de cuivre, $C^{12}HCu^2(NO^4)^3O^4 + 2$ aq., s'obtient en aiguilles vert clair, en abandonnant à l'évaporation la solution du carbonate de cuivre dans l'acide oxypicrique. *Le sel de cuivre et d'ammoniaque* s'obtient en cristaux bruns, assez solubles, lorsqu'on dissout le carbonate de cuivre dans une solution saturée d'oxypicrate d'ammoniaque acide. *Le sel de cuivre et de potasse*, $C^{12}HCuK(NO^4)^3O^4 + 4$ aq. (?), s'obtient en traitant du carbonate de cuivre par une solution saturée d'oxypicrate de potasse acide; il se présente en aiguilles brunes, ordinairement groupées en mamelons. Ces cristaux détonent par la chaleur avec une explosion épouvantable.

Le sel de fer forme des cristaux vert-noirâtre confus, fort so-

altérables; on l'obtient par double décompos
rreux et l'oxypicrate de baryte. L'oxypicrate d'a
dans l'alun de fer des aiguilles jaunes.

de manganèse s'obtient en tables rhombes
i fondent, par la chaleur, dans leur eau de c
ant rouges; à 100° le sel perd 22,98 pour 100
atomes.

de plomb neutre n'a pas encore été obtenu.
mélange une solution d'acétate de plomb ne
ypicrique, il se produit un précipité floconneu
e insoluble dans l'eau, qui, une fois desséché,
ar la simple pression. C'est un *sous-sel* contenan
, 2 PbO + 3 aq.

d'argent contient $C^{12}HAg^2(NO^4)^2O^4$. Si l'on n
de nitrate d'argent moyennement concentrée e
iron avec de l'oxypicrate de potasse, ou
e d'argent, à la même température, dans l
'oxypicrate d'argent se dépose tantôt en s cristaux
ir, tantôt en aiguilles aplaties. Si la cristallisation est très-
e produit des feuilles qui ressemblent entièrement à des
de palmier. Pour faire recristalliser ce sel, il ne faut pas
er à l'ébullition, qui déterminerait la réduction de l'argent.

Sulfites de phényle.

3. L'hydrure de phényle (benzine) se combine directe-
c l'acide sulfurique, en produisant de l'acide phényl-sul-
à ce dernier acide correspondent un chlorure, un zo-
. :

phényl-sulfureux. . . $C^{12}H^6S^2O^6 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5S^2O^4.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

l-sulfites métalliq. . . $C^{12}H^5MS^2O^6 = \left.\begin{matrix} C^{12}H^5S^2O^4.O \\ MO \end{matrix}\right\}$,

sulfurique, plus de l'hydrogène ou du métal, donne de l'acide sulfureux :

$$\left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} S^2O^4.$$

phényl-sulfureux décrit dans ce chapitre ne représente qu'un isomère du vé-
ite de phényle, c'est-à-dire de l'acide sulfureux dans lequel H est remplacé
ryle :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^5.O \\ HO \end{matrix}\right\} S^2O^4.$$

Chlorure phényl-sulfureux. . $C^{12}H^5ClS^2O^4 = C^{12}H^5S^2$

Azoture phényl-sulfureux. . $C^{12}H^7NS^2O^4 = N\left\{\begin{matrix} C^{12}H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Phénylure phényl-sulfureux. $C^{24}H^{10}S^2O^4 = \begin{matrix} C^{12}H^5S^2O \\ C^{12}H^5 \end{matrix}$

Les combinaisons précédentes représentent les type chlorure, azoture et hydrogène, dans lesquels H est rem son équivalent du radical *sulfophényle* $C^{12}H^5S^2O^4$.

§ 1404. Acide phényl-sulfureux[1], ou acide sulfobe $C^{12}H^6S^2O^6$. — On fait dissoudre la benzine dans l'acide s fumant, on étend d'eau, on enlève, par le filtre, la sul (§ 1407) qui a pu se former, et l'on sature par du carbons ryte. On filtre la dissolution du sel de baryte, et on la exactement par du sulfate de cuivre. Le phényl-sulfite ayant été obtenu à l'état cristallin par la concentration, compose par l'hydrogène sulfuré.

On obtient aussi l'acide phényl-sulfureux en chauffan ment la benzine avec son volume d'acide sulfurique conc en opérant ensuite comme précédemment.

L'acide phényl-sulfureux, évaporé à consistance sirupeu un résidu cristallin; il se décompose à une température

§ 1404[a]. Les *phényl-sulfites* ou sulfobenzidates sont extrêmement stables, et résistent à l'action d'une chal élevée.

Les *sels d'ammoniaque*, *de potasse* et *de soude* cristallis ment.

Le *sel de baryte* ne s'obtient qu'en croûtes cristallines.

Le *sel de chaux* cristallise aisément.

Le *sel de zinc* est également cristallisable.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^5CuS^2O^6$ (à 180°), s'obtient en be taux volumineux, qui perdent à 170° toute leur eau de sation.

Le *sel d'argent* est cristallisable.

§ 1404[b]. *Acide nitrophényl-sulfureux*[2], phényl-sulfureu

[1] Mitscherlich (1834), *Ann. de Poggend.*, XXXI, 283 et 634.
[2] Laurent (1850), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXI, 538.

itrosulfobenzidique, $C^{12}H^{5}(NO^{4})S^{2}O^{6}$. — On l'obtient en fai-
bouillir l'acide phényl-sulfureux avec de l'acide nitrique.
n *sel d'ammoniaque* renferme $C^{12}H^{4}(NH^{4})(NO^{4})S^{2}O^{6}$. L'hydro-
sulfuré le transforme en sulfanilate d'ammoniaque.

405. Chlorure phényl-sulfureux [1], ou chlorure de sulfophé-
$C^{12}H^{5}S^{2}O^{4}Cl$. — On l'obtient aisément et en quantité notable
stillant un phényl-sulfite avec de l'oxychlorure de phosphore.
préparation se fait le mieux de la manière suivante : on mé-
de la benzine avec son volume d'acide sulfurique concentré,
n chauffe légèrement de manière à dissoudre toute la benzine;
l la liqueur rouge est très-homogène, on l'étend d'eau et on
ure par de la craie, pour la transformer en phényl-sulfite de
; on filtre, on précipite exactement la liqueur filtrée, par du
nate de soude, on filtre de nouveau, et l'on évapore à siccité
ényl-sulfite de soude. Ce sel ayant été maintenu pendant
ue temps dans une étuve, à 150° environ, on l'introduit dans
ornue tubulée avec de l'oxychlorure de phosphore, de ma-
à en former une bouillie épaisse; il est bon d'introduire les
matières alternativement par petites portions, car la réaction
re déjà à froid avec dégagement de chaleur. On distille en-
la bouillie, jusqu'à ce qu'il ne passe plus de matière huileuse,
n rectifie tout le produit, en ne recueillant à part que les
ères portions passant à 254°, quand le thermomètre est devenu
nnaire.

phényl-sulfite de chaux est moins avantageux que le sel de
pour la préparation du chlorure phényl-sulfureux, l'attaque
xychlorure sur ce sel de chaux n'étant pas aussi complète.
eut utiliser, pour la préparation de l'azoture de sulfophé-
le produit qu'on recueille avant 254°, car il renferme une
tité notable de chlorure de sulfophényle, entraîné par l'oxy-
ure de phosphore qui distille en premier lieu.

chlorure de sulfophényle constitue une huile incolore
densité de 1,378 à 23°, réfractant fortement la lumière, fu-
légèrement à l'air. Son odeur, assez forte, rappelle celle de
nce d'amandes amères. Il est insoluble dans l'eau et fort so-
dans l'alcool. Il bout d'une manière constante à 254°.
eau l'attaque à peine, néanmoins elle en devient acide; mais

[1] RHARDT et CHANCEL (1852), *Compt. rend. de l'Acad*, XXXV, 690.

les alcalis fixes le transforment immédiatement en ph fite et en chlorure alcalins.

L'ammoniaque aqueuse attaque le chlorure de sulf en le transformant en azoture phényl-sulfureux et en chlo d'ammoniaque.

§ 1406. Azoture phényl-sulfureux[1], azoture de sulf et d'hydrogène, ou sulfophénylamide, $C^{12}H^7NS^2O^4 = N$ S^2O^4). — Ce composé se produit par la réaction de l'amm et du chlorure de sulfophényle. Un procédé très-comm le préparer consiste à faire réagir ce chlorure sur le c d'ammoniaque : on prend un grand excès de ce sel, on le poudre, et on l'arrose de chlorure de sulfophényle ; la ré fait immédiatement; on la rend complète en chauffan ment le mortier où l'on a fait le mélange des deux substa qu'à ce que l'odeur du chlorure ne soit plus sensible. On suite le produit à l'eau froide, qui ne dissout que le chlorh l'excédant de carbonate d'ammoniaque; on fait cristallis sidu dans une petite quantité d'alcool bouillant.

L'azoture phényl-sulfureux se dépose par le refroidissem la forme de magnifiques paillettes nacrées, insolubles da fort solubles dans l'alcool. Il se dissout également dans niaque bouillante.

Il n'est pas attaqué par le chlorure de sulfophényle bouillant.

§ 1406[a]. L'azoture phényl-sulfureux représente de l'amm dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par son éq de sulfophényle $C^{12}H^5S^2O^4$; on peut le démontrer en rem dans le même corps, deux autres atomes d'hydrogène métaux simples ou par des radicaux composés. Cette sub produit les amides suivantes[2] :

Azoture de sulfophényle, et d'hydrogène. . . . . $C^{12}H^7NS^2O^4 = N\left\{\begin{matrix} C^{12}H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Azoture de sulfophényle, d'argent et d'hydrogène. $C^{12}H^6AgNS^2O^4 = N\left\{\begin{matrix} C^{12}H \\ Ag \\ H \end{matrix}\right.$

[1] Gerhardt et Chancel (1852), *loc. cit.* — Gerhardt et Chiozza, *Compt l Acad.*, XXXVII, 86, et Observations inédites

[2] Gerhardt et Chiozza (1853), *loc. cit.* et *Expériences inédites*.

Azot. de sulfophényle, de sulfophényle et d'hydrogène.	$C^{24}H^{11}NS^4O^8$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{12}H^5S^2O^4, \\ H \end{array} \right.$
Azoture de sulfophényle et de succinyle[1].	$C^{20}H^9NS^2O^8$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^8H^4O^4 \quad , \end{array} \right.$
Azot. de sulfophényle, de benzoïle et d'hydrogène.	$C^{26}H^{11}NS^2O^6$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \quad , \\ H \end{array} \right.$
Azot. de sulfophényle, de benzoïle et d'argent. . .	$C^{26}H^{10}AgNS^2O^6$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \quad , \\ Ag \end{array} \right.$
Azoture de sulfophényle, de benzoïle et de benzoïle. .	$C^{40}H^{15}NS^2O^8$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \quad , \\ C^{14}H^5O^2 \end{array} \right.$
Azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'acétyle. . .	$C^{30}H^{12}NS^2O^8$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \quad , \\ C^4H^3O^2 \end{array} \right.$
Azoture de sulfophényle, de cumyle et d'hydrogène. .	$C^{32}H^{17}NS^2O^6$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{20}H^{11}O^2 \quad . \\ H \end{array} \right.$
Azot. de sulfophényle, de benzoïle et de cumyle. .	$C^{46}H^{21}NS^2O^8$	$= N \left\{ \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{14}H^5O^2 \quad . \\ C^{20}H^{11}O^2 \end{array} \right.$

L'*azoture de sulfophényle, d'argent et d'hydrogène*, $C^{12}H^6AgNS^2O^4$, s'obtient sous la forme d'un précipité blanc et cristallin, lorsqu'on mélange une solution alcoolique et ammoniacale d'azoture phényl-sulfureux avec du nitrate d'argent.

L'*azoture de sulfophényle, de sulfophényle et d'hydrogène* ou disulfophényl-amide, $C^{24}H^{11}NS^4O^8$, se produit lorsqu'on chauffe légèrement le sel précédent avec du chlorure de sulfophényle; on reprend le produit par l'éther, qui dissout le nouvel azoture et l'abandonne par l'évaporation à l'état cristallin.

L'*azoture de sulfophényle et de succinyle*, $C^{20}H^9NS^2O^8$, se forme par la réaction du chlorure de succinyle et de l'azoture phényl-sulfureux. Le produit, d'abord visqueux, se concrète au contact de l'alcool; il cristallise dans ce liquide en très-belles aiguilles.

L'*azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'hydrogène*, ou ben-

[1] Le succinyle $C^8H^4O^4$ est l'équivalent indivisible de H'.

zoïl-sulfophénylamide, $C^{26}H^{11}NS^2O^6$, s'obtient aisément e
réagir le chlorure de benzoïle sur l'azoture phényl-sulfi
froid, il n'y a point d'attaque; mais, si l'on chauffe à 12
lange des deux corps (par quantités équivalentes), il se
entièrement et dégage de l'acide chlorhydrique; on mai
chaleur à 150° environ, tant qu'un semblable dégagemen
nifeste. Quand la réaction est terminée, on verse le proc
une capsule, où il ne tarde pas à se concréter, en deve
comme de la pierre; au moment de se concréter, il déga
coup de chaleur. On le fait ensuite cristalliser dans l'alco
lant. Il se dépose alors, par le refroidissement, sous la fo
guilles incolores, aplaties, brillantes et entre-croisées. I
acide au papier de tournesol, peu soluble dans l'eau, pe
dans l'éther à froid; il est soluble à froid dans les carbons
lis, et fort soluble dans l'ammoniaque caustique.

Sa solution ammoniacale devient sirupeuse par l'éva
si on la concentre davantage, elle perd de l'ammoniaqu
pose de l'azoture non altéré. Si l'on ajoute un acide à la
ammoniacale, elle précipite l'azoture sous la forme d'u
celle-ci s'épaissit presque aussitôt, devient emplastique, e
durcir entièrement.

L'*azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent*, $C^{26}H^{10}$
est un précipité blanc qu'on obtient en mélangeant du nitr
gent avec une solution ammoniacale de l'azoture précé
précipité se dissout dans l'eau bouillante, et se dépose par
dissement à l'état de petites aiguilles brillantes.

L'*azoture de sulfophényle, de benzoïle et de benzoïle*, o
zoïl-sulfophénylamide, $C^{26}H^{15}NS^2O^6$, s'obtient en traita
d'argent précédent par le chlorure de benzoïle; on repren
duit par l'éther, qui dissout le nouvel azoture et le dépose
vaporation sous la forme de rhombes peu aigus, ou de be
mes raccourcis, portant les faces de l'octaèdre, et doués
coup d'éclat; ces cristaux fondent à 120° environ en
visqueux. Ils sont peu solubles dans l'ammoniaque.

L'*azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'acétyle*, C^{28}
se produit par le chlorure d'acétyle et l'azoture de sulfoph
benzoïle et d'argent; la réaction se fait avec énergie, déjà
On reprend le produit par l'éther bouillant : celui-ci dis
matière qui se dépose par l'évaporation en petits cristaux

L'*azoture de sulfophényle, de benzoïle et de cumyle*, ou cumyl-benzoïl-sulfophénylamide, $C^{46}H^{21}NS^2O^6$, s'obtient par le même procédé que l'amide précédente, au moyen du chlorure de cumyle. Il cristallise en prismes enchevêtrés.

L'*azoture de sulfophényle, de cumyle et d'hydrogène*, $C^{32}H^{17}NS^2O^6$, constitue des prismes rectangulaires avec des faces terminales très-brillantes. Il est assez soluble dans l'alcool à froid, très-soluble à chaud.

L'*azoture de sulfophényle, de cumyle et d'argent*, $C^{32}H^{16}AgNS^2O^6$, forme des paillettes nacrées peu solubles dans l'eau bouillante.

Le *diazoture de sulfophényle, de benzoïle et de succinyle*, $C^{60}H^{24}N^2S^4O^{16}$, est une diamide qu'on obtient en traitant à chaud l'azoture de sulfophényle, de benzoïle et d'argent, par le chlorure de succinyle ; on reprend le produit par l'éther, qui dissout la diamide et la dépose en petites aiguilles.

Ce corps dérive de 2 molécules d'ammoniaque N^2H^6 dans lesquelles tout l'hydrogène est remplacé par des radicaux oxygénés :

$$\text{Diazoture de sulfophényle, de benzoïle et de succinyle. . . . } N^2 \left\{ \begin{array}{l} C^{14}H^5O^2 \\ C^{14}H^5O^2 \\ C^{12}H^5S^2O^4. \\ C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^8H^4O^4 \end{array} \right.$$

§ 1407. Phénylure phényl-sulfureux[1], phénylure de sulfophényle, ou sulfobenzide, $C^{24}H^{10}S^2O^4$. — Ce corps, qui se produit par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur la benzine, dérive du type hydrogène H^2, dans lequel les 2 atomes sont remplacés, l'un par du sulfophényle, l'autre par du phényle :

$$\left. \begin{array}{l} C^{12}H^5S^2O^4 \\ C^{12}H^5 \end{array} \right\}$$

Lorsqu'on met la benzine en contact avec de l'acide sulfurique anhydre, il se produit un liquide épais, qui se dissout entièrement dans un peu d'eau ; mais, si l'on y verse beaucoup d'eau, la sulfobenzide s'en sépare à l'état cristallin. En même temps, il reste de l'acide phényl-sulfureux en dissolution. La substance cristalline, qui n'est que fort peu soluble dans l'eau, peut-être complétement

[1] Mitscherlich (1834), *Ann. de Poggend.*, XXXI, 628.

purifiée de l'acide qu'elle retient par des lavages à l'eau. (cristalliser dans l'éther, et on la soumet à la distillation.

La sulfobenzide cristallise aussi dans l'alcool; elle fond un liquide incolore, et bout à une température bien plu Elle ne se dissout pas dans les alcalis; elle se dissout acides, et en est reprécipitée par l'eau.

Quand on la dissout à chaud dans l'acide sulfurique co elle se convertit en acide phényl-sulfureux.

A la température ordinaire, le chlore et le brome n pas sur elle; mais, à la température de l'ébullition, le (convertit en trichlorure de benzine.

Sulfates de phényle.

§ 1408. On ne connaît que le sulfate de phényle acide.

Acide phényl-sulfurique[1], ou sulfophénique, $C^{12}H$ $C^{12}H^6O^2,S^2O^6$. — Quand on verse de l'acide sulfurique su phénique, ces deux corps se combinent, et la temperatur lange s'élève un peu; si l'on a ajouté assez d'acide sulfuriqu vingt-quatre heures de contact, l'eau versée dans ce méla précipite plus rien. En saturant la dissolution par du carb baryte à l'aide de l'ébullition, filtrant et évaporant, on obt matière cristalline que l'on purifie en la dissolvant dans à l'aide de la chaleur. Par le refroidissement, il se dép bouillie blanche de phényl-sulfate de baryte; en décomp sel par une quantité convenable d'acide sulfurique, filtran porant dans le vide, on obtient l'acide phényl-sulfurique sirupeux.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{12}H^5(NH^4)S^2O^6$ + aq., se présente forme de paillettes.

Le *sel de baryte*, $C^{12}H^5BaS^2O^6$ + 3 aq., cristallise en aigu croscopiques groupées en sphères; il dégage son eau de cri tion à 100°. A la distillation sèche, il donne de l'acide ph

Chlorure de phényle.

Syn. : Chlorhydrophénide.

Composition : $C^{12}H^5Cl$.

§ 1409. Lorsqu'on met du perchlorure de phosphore en

[1] Laurent (1841), Ann. de Chim. et de Phys., 3e III 203

avec l'acide phénique, il s'attaque immédiatement en dégageant du gaz chlorhydrique, et de l'oxychlorure de phosphore. On obtient ainsi un liquide épais, presque sans odeur, et plus pesant que l'eau. Il ne distille qu'à une très-haute température, et encore se décompose-t-il alors en grande partie.

Ce corps paraît être le chlorure de phényle[1]. Il ne se dissout pas à froid, comme l'acide phénique, dans la potasse caustique; mais, si l'on chauffe le mélange, il se produit bientôt une réaction énergique : la matière se dissout brusquement, et les acides ajoutés alors à la solution en séparent de l'acide phénique.

La réaction de l'acide phénique avec le perchlorure de phosphore est probablement celle-ci :

$$C^{12}H^6O^2 + PCl^5 = PCl^3O^2 + ClH + C^{12}H^5Cl.$$

Dérivés nitriques du chlorure de phényle.

§ 1410. *Chlorure de binitrophényle*[2], ou chlorhydrophénide binitré, $C^{12}H^3(NO^4)^2Cl$. — Le perchlorure de phosphore attaque à chaud l'acide binitrophénique, avec dégagement de gaz chlorhydrique et d'oxychlorure de phosphore. Le produit, liquide à chaud, dépose par le refroidissement le perchlorure excédant, au-dessus duquel nage une huile jaunâtre insoluble dans l'eau, et plus pesante que ce liquide. Cette huile constitue probablement le chlorure de binitrophényle; elle se prend, au bout de quelques jours, en une masse cristallisée, peu soluble dans l'alcool froid; elle s'y dissout à chaud; la solution devient laiteuse par le refroidissement, et dépose une huile jaunâtre qui se prend de nouveau en aiguilles après quelque temps.

Il est très-probable que ce produit présente la composition indiquée.

ANILINE[3].

Syn. : phénylamine, phényl-ammoniaque, amide phénique, benzidam, kyanol.

Composition : $C^{12}H^7N$.

§ 1411. Cet alcali[4] représente l'azoture de phényle et d'hydro-

[1] LAURENT et GERHARDT (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 429.

[2] LAURENT et GERHARDT, *loc. cit.*

[3] Ce mot dérive d'*anil*, nom portugais de l'indigo, dont l'aniline est un des produits de décomposition.

[4] UNVERDORBEN (1826), *Ann. de Poggend.*, VIII, 397. — RUNGE, *ibid.*, XXXI, 65 et 513; XXXII, 331. — FRITZSCHE, *Journ. f. prakt. Chem.* XX, 453; XXVII, 153; XXVIII, 202. — ZININ, *ibid.*, XXVII, 149; XXXVI, 98. — A. W. HOFMANN, *Ann. der*

gène, c'est-à-dire de l'ammoniaque dans laquelle 1 at. d'hydrogène est remplacé par du phényle :

$$\mathrm{N}\left\{\begin{array}{l}\mathrm{C^{12}H^{5}}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right.$$

Découvert en 1826 par Unverdorben, il a été particulièrement étudié depuis par MM. Fritzsche, Zinin, Hofmann et Gerhardt.

Il se produit dans un grand nombre de réactions.

Lorsqu'on met du phénate d'ammoniaque dans un tube de verre épais, qu'on scelle ensuite à la lampe, et qu'on abandonne dans un four, pendant quinze jours ou trois semaines, il se produit beaucoup d'aniline (Laurent et Hofmann) :

$$\underset{\text{Ac. phéniq.}}{\mathrm{C^{12}H^{6}O^{2}}} + \mathrm{NH^{3}} = \underset{\text{Aniline.}}{\mathrm{C^{12}H^{7}N}} + 2\,\mathrm{HO}.$$

La nitrobenzine se convertit en aniline par le sulfhydrate d'ammoniaque (Zinin), ou par le zinc sous l'influence de l'acide chlorhydrique (Hofmann) :

$$\underset{\text{Nitrobenzine.}}{\mathrm{C^{12}H^{5}NO^{4}}} + 6\,\mathrm{HS} = \underset{\text{Aniline.}}{\mathrm{C^{12}H^{7}N}} + 4\,\mathrm{HO} + 6\,\mathrm{S}.$$

L'acide anthranilique ou carbanilique se dédouble par la distillation en aniline et en acide carbonique (Fritzsche) :

$$\underset{\text{Ac. anthranil.}}{\mathrm{C^{14}H^{7}NO^{4}}} = \underset{\text{Aniline.}}{\mathrm{C^{12}H^{7}N}} + \mathrm{C^{2}O^{4}}.$$

Chauffés au rouge, la salicylamide et le nitrotoluène, deux corps isomères, donnent de l'aniline (Hofmann et Muspratt) :

$$\underset{\text{Salicylamide.}}{\mathrm{C^{14}H^{7}NO^{4}}} = \underset{\text{Aniline.}}{\mathrm{C^{12}H^{7}N}} + \mathrm{C^{2}O^{4}}$$

L'indigo, l'isatine, etc., donnent également de l'aniline par la distillation avec de la potasse caustique.

L'huile du goudron de houille contient l'aniline en quantité notable, et peut servir à l'extraction de cet alcali. On agite cette huile avec de l'acide chlorhydrique; après avoir décanté la solution, on l'évapore à feu nu jusqu'à ce qu'il s'en dégage des vapeurs piquantes, indiquant un commencement de décomposition; on filtre avec soin pour enlever toute l'huile non combinée, et l'on décompose

Chem. u. Pharm., XLVII, 31; LIII, 8; LVII, 265; LXVI, 129; LXVII, 61 et 129; LXX, 129; LXXIV, 117; LXXV, 356. — Muspratt et Hofmann, *ibid.*, LIII, 221; LVII, 210. — Laurent, *Compt. rend. de l'Acad.*, XVII, 1366. *Revue scientif.*, XVIII, 278 et 280. — Gerhardt, *Journ. de Pharm.*, [3] IX, 401; X, 5. — Laurent et Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 163.

solution limpide par la potasse caustique ou par un lait de chaux. huile brune qui s'en sépare alors est un mélange d'aniline impure de quinoléine (leucol); on la soumet à la rectification, et on dissout produit distillé dans l'acide chlorhydrique, dont on le sépare de nou- au par un alcali minéral. Pour en séparer complétement les huiles utres, on dissout les alcalis dans l'éther, et l'on y verse de cide chlorhydrique ou sulfurique étendu, avec lequel les alcalis se nbinent, tandis que toutes les huiles neutres restent en dissolution s l'éther. On en décante la solution acide qu'on décompose une mière fois par la potasse caustique. Enfin on soumet l'huile al- ine à la distillation en fractionnant les produits : ceux qui pas- t les premiers sont les plus riches en aniline, tandis que les der- rs n'en contiennent plus aucune trace et ne se composent que quinoléine. La coloration violette que l'aniline communique à e solution de chlorure de chaux permet à l'opérateur d'essayer ridement les produits de la distillation, pour voir à quelle époque ne passe plus d'aniline, car la quinoléine ne présente pas cette action. Ces deux alcalis présentent d'ailleurs une volatilité si fférente qu'il est aisé de les séparer par la distillation ; si l'on ctionne les produits distillés en trois portions, on trouve que s premières renferment de l'eau, de l'ammoniaque et de l'aniline, les moyennes, de l'aniline pure, tandis que les dernières ne con- ennent que de la quinoléine (Hofmann).

Un procédé à l'aide duquel on se procure promptement l'aniline onsiste à dissoudre de l'indigo bleu dans une lessive concentrée e potasse à l'aide de la chaleur, à dessécher la masse saline, et à la oumettre à la distillation sèche. Elle se boursoufle alors considé- iblement en mettant en liberté de l'aniline qui se condense dans récipient, en même temps qu'il s'y rend une eau ammoniacale. e produit est d'abord brun, mais on le décolore par la rectifica- on. On en obtient environ 18 ou 20 p. c. du poids de l'indigo Fritzsche).

§ 1412. L'aniline est un liquide incolore, réfractant beaucoup la mière, d'une densité de 1,028, d'une forte odeur aromatique qui est pas désagréable quand la matière est pure, d'une saveur âcre t brûlante. Elle est peu soluble dans l'eau, et se mélange en toutes roportions avec l'alcool et avec l'éther. Le contact de l'air la jaunit t finit par la résinifier. Un froid de —20° ne la solidifie pas. Elle out à 182 degrés (Hofmann ; à 228°, Fritzsche ; à 200° environ,

e en tribromaniline, et en bromhy-

aniline en produisant un mélange
ydrate d'iodaniline.
de chlorhydrate d'aniline en con-
ou avec du nitre calciné), il se dé-
que de l'hydrate de phényle se sé-
uileuses '.

$$C^{12}H^{6}O^{2} + 2\,HO + 2\,N^{2}.$$

ydr. de phén.

l'aniline avec dégagement d'hydro-
nd en une bouillie violette.
arbone et d'aniline dégage de l'hy-
uelque temps (surtout à chaud) et
rbamide (sulfocarbanilide, § 119) :

$$= C^{26}H^{12}N^{2}S^{2} + 2\,HS.$$

Sulfocarbanil.

ore donne avec l'aniline un produit

vivement l'aniline en produisant des
yl-aniline (d'azoture de phényle, de
réaction est semblable avec le bro-
d'éthyle, le bromure d'amyle, etc.
zoïle, de cinnamyle, etc., attaquent
ant de l'acide chlorhydrique et des
nilide, c'est-à-dire l'azoture de phé-
, etc.). Dans toutes ces réactions,
) d'hydrogène pour du méthyle, de
ile, etc.

$$\ldots\ldots N\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ H, \\ H \end{array}\right.$$

$$\text{ne}\ldots N\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3}, \\ H \end{array}\right.$$

$$\ldots\ldots N\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{2}H^{3}O^{2}. \\ H \end{array}\right.$$

Le cyanogène se combine directement avec l'aniline en sant la cyaniline (§ 1436). Le chlorure de cyanogène, en agi elle, donne de la cyananilide (§ 1437 [a]) et, subséquemm la mélaniline (§ 1438).

Le bromure de cyanogène se comporte comme le chl cyanogène. L'iodure de cyanogène donne de l'iodaniline, d cyanhydrique et un produit brun contenant de l'iode.

Lorsqu'on chauffe l'aniline anhydre avec de l'acide persu hydrique, le mélange entre en fusion, et le tout devient La matière se prend, par le refroidissement, en une masse cr celle-ci est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dam et dans l'éther bouillants ; c'est un mélange de soufre et d' tière particulière très-difficile à purifier [1].

L'hydrate de phényle n'agit pas sur l'aniline, même à 2 un tube scellé à la lampe ; mais l'hydrure de benzoïle réagi en produisant la benzoïl-anilide (§ 1491) :

$$C^{12}H^{7}N + C^{14}H^{6}O^{2} = C^{26}H^{13}N + 2\,HO.$$

Aniline. Hydr. de benz. Benzoïl-anil.

L'aniline exerce une action énergique sur l'économie Un lapin auquel on avait administré 0,5 gr. d'aniline étu 1,5 gr. d'eau, fut atteint de violents spasmes cloniques, respiration très-pénible et de paralysie complète, avec de la pupille. Appliquée sur l'œil, l'aniline détermina, au c la contraction de la pupille.

§ 1413. *Anilides* [2], ou phényl-amides. — On donne ce amides qu'on produit avec l'aniline. Les anilides représe azotures dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène placés par du phényle.

On obtient les anilides par l'action de la chaleur sur cer d'aniline, ainsi que par l'action des acides anhydres ou rures correspondants sur l'aniline.

On distingue : les acides anilidés, les anilides, les dian les aniles.

Les *acides anilidés* correspondent aux acides amidés. I ment les éléments de 1 at. d'aniline et de 1 at. d'un acid

[1] Laurent et Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys*, [3] XXIV, 198.

[2] Gerhardt (1845), *Journ. de Pharm.*, [3] IX, 401; X, 5. — Laurent e *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 163. — Gottlieb, *Ann. der Chem.* LXXVII, 265. — Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVII, 326

que, moins 2 at. d'eau. Ils sont peu solubles dans l'eau, plus solubles toutefois que les combinaisons suivantes.

Les *anilides* correspondent aux amides neutres des acides monobasiques ; elles renferment 1 at. d'aniline plus 1 at. d'un acide monobasique, moins 2 at. d'eau.

Les *dianilides* correspondent aux amides neutres des acides bibasiques; elles contiennent 2 at. d'aniline plus 1 at. d'un acide bibasique, moins 4 at. d'eau. Les anilides et les dianilides sont souvent volatiles à une température très-élevée ; elles dégagent de l'aniline quand on les chauffe avec de l'hydrate de potasse solide; elles sont peu solubles ou insolubles dans l'eau, mais elles se dissolvent dans l'alcool.

Les *aniles* sont les correspondants des imides. Ils renferment 1 at. l'aniline plus 1 at. d'un acide bibasique moins 4 at. d'eau. Ils sont ordinairement volatils sans décomposition. Bouillis avec de l'ammoniaque aqueuse, ils fixent 2 at. d'eau, et se convertissent en sels d'ammoniaque des acides anilidés correspondants. Ils se comportent avec la potasse comme les anilides et les dianilides. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'alcool que dans l'eau.

En résumé, on a les combinaisons suivantes :

Anilides, correspond. à des sels neutres.	*Anilides :*	1 at. d'aniline + 1 at. d'ac. monobas. — 2 HO.
	Dianilides :	2 at. d'aniline + 1 at. d'ac. bibasiq. — 4 HO.
Anilides, corresp. à des sels acides.	*Acides anilidés :*	1 at. d'aniline + 1 at. d'ac. bibasiq. — 2 HO.
	Aniles. . . . :	1 at. d'aniline + 1 at. d'ac. bibasiq. — 4 HO.

Nous reviendrons, dans la *Quatrième partie*, sur la constitution des anilides. Les différentes anilides sont décrites, dans cet ouvrage, avec leurs acides respectifs, au chapitre des amides ou azotures. (Voy. *phényl-carbamide, diphényl-carbamide, phényl-oxamide*, *acide phényl-oxamique*, etc.)

§ 1414. *Sels d'aniline.* — Les combinaisons de l'aniline avec les acides sont presque toutes solubles, et cristallisent dans l'alcool ou dans l'eau; les alcalis minéraux les décomposent avec une grande facilité en mettant l'aniline en liberté. Elles sont généralement incolores; toutefois elles rougissent à l'air, surtout quand elles sont humides, et prennent alors une légère odeur. Elles donnent

avec l'hypochlorite de chaux (contenant un excès de cl coloration violacée caractéristique pour l'aniline. Elles col jaune foncé le bois de pin et la moelle de sureau; cette co n'est pas détruite par le chlore.

La réaction suivante [1] est aussi caractéristique : lorsqu lange une petite quantité d'un sel d'aniline, sur de la po avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis goutte d'une solution de chromate de potasse, on voit ap au bout de quelques minutes, une belle couleur bleue, q raît bientôt après.

Chlorhydrate d'aniline, $C^{12}H^7N,HCl$. — Aiguilles fort dans l'eau et l'alcool; elle peuvent être sublimées sans al

Chloroplatinate d'aniline, $C^{12}H^7N,HCl,PtCl^2$. — Il form guilles déliées, d'un beau jaune orangé, qui se précipite mélange du bichlorure de platine avec une solution chlorh de l'aniline; les cristaux sont peu solubles dans un mélan cool et d'éther, et entièrement insolubles dans l'éther p solution aqueuse noircit par l'ébullition, en déposant d métallique.

Chloromercurate d'aniline. — Ce sel a une composition suivant que le bichlorure de mercure, servant à le produir non employé en excès.

α. $C^{12}H^7N,HgCl$. Pour obtenir ce sel, on ajoute une sol coolique de bichlorure de mercure à une solution d'anilin ment alcoolique, en ayant soin de ne pas précipiter toute l on jette le précipité sur un filtre, et on le lave avec un peu La matière se présente sous la forme de paillettes nacrées; gage déjà de l'aniline à 60° (Gerhardt).

β. $C^{12}H^7N,3HgCl$ (?). Il se produit par l'emploi d'un exc chlorure de mercure; il se dépose à l'état d'aiguilles par l' du bichlorure de mercure à l'eau-mère de la préparatio précédent. Il jaunit par l'ébullition dans l'eau, en dégagean d'aniline (Hofmann).

Chloraurate d'aniline. — Le chlorhydrate d'aniline don le chlorure d'or un précipité jaune qui brunit rapidement.

Chloropalladite d'aniline. — Le chlorure de palladiu avec l'aniline délayée dans l'eau un précipité jaune clair et

[1] Beissenhirtz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVII, 376.

, insoluble dans un excès d'aniline; ce précipité renferme pro-
blement $C^{12}H^7N,PdCl$. On obtient un précipité semblable avec
dure de palladium [1].

Chloroplatinites d'aniline. — Le protochlorure de platine donne
sieurs combinaisons avec l'aniline : un sel violet $C^{12}H^7N$, $PtCl$,
sel rose 2 $C^{12}H^7N,PtCl$, et un sel grenat $C^{12}H^7N,PtCl,ClH$.
s combinaisons n'ont pas encore été étudiées.

Bromhydrate d'aniline. — On peut le sublimer, même par une
leur brusque.

Iodhydrate d'aniline, $C^{12}H^7N,HI$. — Aiguilles fort solubles dans
u et l'alcool, moins solubles dans l'éther.

Sulfite d'aniline. — L'aniline absorbe l'acide sulfureux en don-
nt des cristaux.

Sulfate d'aniline. — Le *sel neutre*, 2 $C^{12}H^7N$, S^2O^6, 2 HO, cris-
lise dans l'alcool bouillant en paillettes incolores, d'un éclat
entin. A froid l'alcool absolu ne dissout presque pas ce sel.
lui-ci est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther. Les cris-
ux rougissent peu à peu à l'air, surtout quand ils sont humides.
peut les chauffer à 100° sans qu'ils s'altèrent; par une plus forte
aleur, ils se charbonnent en dégageant de l'aniline, puis de
cide sulfureux.

Le *sulfate d'aniline et de cuivre*, 2 $C^{12}H^7N$, S^2O^6, 2 CuO, se pro-
it sous la forme d'un précipité vert et cristallin, lorsqu'on ajoute
sulfate de cuivre à une solution d'aniline; l'eau bouillante dé-
mpose ce sel, en dégageant de l'aniline, en même temps qu'il se
sout du sulfate d'aniline, tandis qu'il se dépose du sous-sulfate
cuivre.

Nitrate d'aniline. — Il se sépare, après quelque temps, d'un
lange d'acide nitrique étendu et d'aniline sous la forme d'aiguilles
ncentriques, qu'on peut obtenir parfaitement pures en les com-
imant entre des doubles de papier joseph. L'eau-mère est co-
ée en rouge, et les parois de la capsule se recouvrent d'une belle
lorescence bleue. Chauffés doucement, ces cristaux fondent et se
nsforment en partie en une vapeur incolore qui se condense en
istaux très-fins.

Phosphates d'aniline [3]. — On connaît deux phosphates d'aniline.

[1] Muller, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 368.
[2] Raewsay, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXVI, 424.
[3] Nicholson, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIX, 213.

α. *Sel neutre,* 2 $C^{12}H^7N,PO^5$, 3 HO. Quand on ajoute un excès d'aniline à une solution concentrée d'acide phosphorique ordinaire, le mélange se solidifie immédiatement, et l'on obtient une masse blanche et cristalline. Ce produit, recristallisé dans l'alcool bouillant, forme des paillettes nacrées, couleur de chair, sans odeur, et d'une légère réaction acide. Il est fort soluble dans l'éther et l'eau, peu soluble dans l'alcool. Il se décompose déjà à 100°.

β. *Sel acide,* $C^{12}H^7N$, PO^5,3 HO. Il s'obtient en ajoutant de l'acide phosphorique au sel précédent, tant qu'il précipite encore le chlorure de baryum, et évaporant au bain-marie. Au bout de quelques heures, le sel cristallise en belles aiguilles soyeuses qu'on lave à l'éther pour les dessécher ensuite sur une brique poreuse. L'eau le transforme en sel neutre.

Le *pyrophosphate*, 2 $C^{12}H^7N$, 2 (PO^5, 2 HO), forme de belles aiguilles soyeuses, semblables au sulfate de quinine dit basique; il est fort acide, soluble dans l'eau, entièrement insoluble dans l'alcool et l'éther. Il rougit à l'air.

Le *métaphosphate*, $C^{12}H^7N,PO^5,HO$, s'obtient en ajoutant un grand excès d'aniline à une solution concentrée d'acide métaphosphorique (acide phosphorique entièrement vitreux), ou en mélangeant avec cet acide une solution d'aniline dans l'alcool ou l'éther. Il se produit ainsi une masse blanche et gélatineuse qu'on lave à l'éther pour enlever l'excès d'aniline. Après l'avoir exprimée, on la dessèche ensuite dans le vide. Le sel desséché est blanc et amorphe; il rougit à l'air en devenant gluant. Il rougit le tournesol, se dissout dans l'eau et est entièrement insoluble dans l'alcool et l'éther.

Fluosilicate d'aniline. — Il paraît se produire par la combinaison directe du fluorure de silicium et de l'aniline; 93 p. d'aniline absorbent 63,3 p. de gaz fluosilicique, en donnant une masse blanche légèrement jaunâtre. Celle-ci peut être sublimée, se dissout très-peu dans l'alcool bouillant, et s'y dépose en petites lames douées de beaucoup d'éclat. L'eau la décompose en donnant un précipité gélatineux de silice. Arrosée d'ammoniaque, chauffée et calcinée, elle ne laisse qu'un très-léger résidu de silice.

MM. Laurent et Delbos[1] la considèrent comme une espèce d'anilide (*fluosilicanilide*).

[1] Laurent et Delbos, *Ann. de Chim. et de Phys*, [3] XXII, 101. *Journ. de Pharm.*, X, 309.

Oxalate d'aniline, $2\,C^{12}H^7N,C^4H^2O^8$. — Lorsqu'on sature par de l'aniline une solution alcoolique d'acide oxalique, il se produit une bouillie de cristaux, qu'on exprime, après les avoir lavés à l'alcool. Ce sel cristallise dans une solution aqueuse saturée à chaud en prismes obliques rhomboïdaux, groupés en étoiles. Il est anhydre, assez soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse s'acidifie volontiers et dépose à l'air une poudre brune.

Lorsqu'on porte ce sel à une température élevée, il dégage de l'aniline, de l'eau, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique; le résidu renferme un mélange de diphényl-oxamide (oxanilide, § 158), et de phényl-formiamide (formanilide, § 136) :

$$\underset{\text{Oxal. d'aniline.}}{2\,C^{12}H^7N,C^4H^2O^8} = 4\,HO + \underset{\text{Diphényl-oxamide.}}{C^{28}H^{12}N^2O^4}$$

$$= 2\,HO + C^2O^4 + \underset{\text{Aniline}}{C^{12}H^7N} + \underset{\text{Phényl-formiamide.}}{C^{14}H^7NO^2}.$$

$$C^{14}H^7NO^2 = C^2O^2 + C^{12}H^7N.$$

Sulfocyanhydrate d'aniline. — Lorsqu'on sature l'aniline par l'acide sulfocyanhydrique aqueux, on obtient, par l'évaporation, des gouttes huileuses de couleur rouge, qui se concrètent peu à peu. Ce produit fond à une douce chaleur, se met ensuite à bouillonner vivement en dégageant de l'hydrogène sulfuré et du sulfhydrate d'ammoniaque, et donne, si l'on chauffe plus fort, un mélange de sulfure de carbone, de sulfhydrate d'ammoniaque, et de diphényl-sulfocarbamide (sulfocarbanilide, § 119), tandis qu'il reste dans la cornue une masse résinoïde :

$$\underset{\text{Sulfocyanh. d'aniline}}{2\,(C^{12}H^7N,C^2HNS^2)} = \underset{\text{Diphényl-sulfo-carb.}}{C^{26}H^{12}N^2S^2} + \underset{\text{Sulfocyanh. d'ammon.}}{C^2(NH^4)NS^2}$$

L'hydrogène sulfuré, le sulfure de carbone, le sulfhydrate d'ammoniaque, et le résidu résineux proviennent évidemment d'une décomposition secondaire du sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

Acétate d'aniline. — Sel incristallisable.

Tartrate d'aniline. — L'acide tartrique donne avec l'aniline un sel qui cristallise, dans l'eau bouillante, à l'état d'aiguilles.

Citrate d'aniline[1], ou citrate monoanilique, $C^{12}H^7N$, $C^{12}H^8O^{14}$. — Une dissolution alcoolique d'acide citrique étant mélangée avec une quantité proportionnelle d'aniline, se dessèche, dans le vide, en

[1] Pebal, *Ann. der Chem. u. Pharm.* LXXXII, 91.

une masse rouge brun et épaisse. Ce n'est qu'au bout d'un temps assez long qu'il s'y produit des dépôts cristallins qui finissent par traverser toute la masse en même temps qu'elle s'effleurit entièrement. Après l'avoir exprimée, on la fait cristalliser dans l'alcool concentré, et l'on abandonne la solution sur l'acide sulfurique. Le sel qu'on obtient ainsi se compose de fines aiguilles réunies en mamelons, fusibles un peu au-dessous de 100°, très-solubles dans l'alcool, encore plus solubles dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe dans un bain d'huile, à 140 ou 150°, de l'acide citrique cristallisé et en poudre avec un léger excès d'aniline, tant qu'il se dégage de l'eau, la matière se prend, par le refroidissement, en une espèce de verre rouge brun. Ce produit, bouilli avec de l'eau, se partage en une solution qui renferme un acide anilidé, et en une poudre jaune pâle, contenant trois autres anilides (§ 649).

Succinate d'aniline. — Un mélange d'eau, d'acide succinique et d'aniline donne aisément du succinate d'aniline qui cristallise en belles aiguilles, formées par des prismes obliques à base rectangulaire, légèrement colorés en rose, comme la plupart des sels d'aniline. Ce sel se dissout dans l'eau et dans l'alcool.

Butyrate d'aniline. — Sel huileux, peu soluble dans l'eau.

Picrate d'aniline. — Le précipité jaune qu'on obtient avec l'aniline et un excès d'une solution alcoolique d'acide picrique se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement.

Mellate d'aniline[1]. — Lorsqu'on agite de l'aniline aqueuse avec une solution d'acide mellique, on obtient une liqueur trouble qui dépose peu à peu des paillettes semblables à l'acide benzoïque. Ces cristaux se dissolvent aisément dans l'eau; l'alcool les dissout aussi à chaud, mais le sel n'y cristallise plus. Ils jaunissent à 105° en perdant de l'aniline. Ils paraissent constituer un sel acide $C^{12}H^{3}O^{12},C^{12}H^{7}N$.

§ 1415. *Picoline*[2], *isomère de l'aniline.* — Cet alcali se rencontre dans l'huile de certains goudrons de houille, en même temps que l'aniline, la quinoléine ou leucol, et de petites quantités de pyrrol. Dans l'extraction de ces alcalis par le procédé connu (le traitement de l'huile par l'acide chlorhydrique, et la distilla-

[1] Kraut, Ann. der Chem. u. Pharm., LXXXII, 172.

[2] Anderson (1846), Ann. der Chem. u. Pharm., LX, 86; Jahresb. d. gesamt. Chem., XI, 451; XII, 400.

tion de la solution avec la chaux ou la potasse), la picoline passe la première, en vertu de sa plus grande volatilité. Il faut donc fractionner les produits de la distillation, et les essayer de temps à autre avec une goutte de chlorure de chaux qui accuse la présence de l'aniline, et ne donne aucune coloration avec la picoline.

Suivant M. Anderson [1], l'huile qu'on obtient en grand, dans les fabriques de noir animal, par la distillation des os, contient plus de picoline encore que l'huile du goudron de houille.

D'après M. Wertheim [2], la picoline se produirait aussi par la distillation de la pipérine avec de la chaux potassée.

La picoline est une huile incolore, très-mobile, d'une odeur pénétrante. Elle ne se colore pas à l'air comme l'aniline; elle s'en distingue en outre par sa pesanteur spécifique qui n'est que de 0,955 à 10°, tandis que l'aniline est plus pesante que l'eau. Elle bout à 133°, et se vaporise promptement déjà dans les circonstances ordinaires.

La picoline se mélange avec l'eau en toutes proportions, et donne une solution incolore; la potasse solide et les sels alcalins l'en séparent. Elle ramène au bleu le tournesol rouge, répand d'abondants nuages blancs quand on en approche une baguette humectée d'acide chlorhydrique, et ne coagule pas l'albumine.

La solution du chlorure de chaux ne se colore pas en violet par la picoline; la solution de l'acide chromique ne change pas de couleur, et ne donne qu'un léger précipité jaune. Ces deux réactions distinguent aussi la picoline de l'aniline.

La picoline précipite en partie la solution du deutochlorure de cuivre, et produit un liquide bleu clair qui dépose par l'évaporation des cristaux prismatiques. Elle donne des sels semblables avec les chlorures de mercure, d'or, d'étain et d'antimoine; le sel qu'on obtient avec le chlorure d'or est surtout remarquable, en ce qu'il cristallise aisément en petites aiguilles d'un jaune citronné. La picoline ne précipite pas le nitrate d'argent, le chlorure de baryum, le chlorure de strontium, le sulfate de magnésie.

Les métamorphoses de la picoline sont différentes de celles qu'éprouve l'aniline. Ainsi l'acide nitrique concentré ne l'attaque que très-peu à chaud; le liquide évaporé donne des tables rhombes,

[1] L'*odorine* d'Unverdorben (*Ann. de Poggend.*, VIII, 259 et 480) ne paraît avoir été que de la picoline impure.

[2] Wertheim, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXX, 62

dont la potasse sépare de la picoline non altérée; la solution potassique est rouge, et ne donne pas de picrate par l'évaporation.

Un excès d'eau bromée ajoutée à la picoline dépose un abondant précipité rougeâtre, qui, du jour au lendemain, se convertit en une huile de même couleur. Ce produit est insoluble dans l'eau, et n'a pas de propriétés alcalines.

L'action du chlore sur la picoline est sensiblement la même que celle que l'aniline éprouve de la part du même agent. Il se produit des cristaux incolores, probablement de chlorhydrate, mais peu à peu la liqueur se fonce et se résinifie. Ce produit, distillé avec de l'eau, a donné une substance cristalline (qui ne paraissait pas être l'acide trichlorophénique), ainsi que du charbon.

M. Anderson pense que c'est à la présence d'une petite quantité de picoline que l'aniline brute doit cette odeur forte et repoussante, qu'elle ne présente plus après avoir été séparée d'un sel purifié par cristallisation.

Les *sels de picoline* cristallisent moins facilement que les sels d'aniline; ils sont fort solubles dans l'eau, et plusieurs d'entre eux tombent en déliquescence. De même, ils se dissolvent aisément dans l'alcool, même à froid.

On les prépare le mieux en évaporant à 100° leur solution aqueuse. Il n'est guère avantageux, comme dans le cas de l'aniline, de les préparer en ajoutant de l'acide à la solution de l'alcali dans l'éther, attendu qu'une petite quantité d'eau suffit pour maintenir ces sels dans un état semi-fluide.

La picoline a une certaine tendance à former des sels acides. Ses sels, d'ailleurs, ne s'altèrent pas à l'air aussi aisément que les sels d'aniline correspondants; toutefois ils brunissent quelquefois, mais sans prendre la teinte rose de ces derniers.

Le *chlorhydrate de picoline* se présente en cristaux prismatiques, déliquescents, et qui ne peuvent pas être sublimés par la chaleur.

Le *chloroplatinate de picoline* contient $C^{12}H^7N,HCl, PtCl^2$. Quand on ajoute de la picoline à une solution de bichlorure de platine, renfermant un excès d'acide chlorhydrique, il se dépose, par la concentration de la solution étendue, des aiguilles orangées, assez longues, et qu'il est bon de faire recristalliser pour les avoir exemptes d'un mélange de picoline. Ce chloroplatinate est beaucoup plus soluble dans l'eau que le sel d'aniline correspondant; il n'exige qu'environ 4 parties d'eau bouillante.

Le *chloromercurate de picoline* contient $C^{12}H^7N$, 2 HgCl. Quand on mélange de la picoline avec une solution concentrée de bichlorure de mercure, il se produit immédiatement un précipité blanc et floconneux; si la solution est étendue, il ne se forme que plus tard des aiguilles soyeuses et radiées qui présentent la composition indiquée. Ce sel est assez soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude. Il se dissout aussi dans l'alcool bouillant, et s'y dépose en cristaux par le refroidissement. L'eau bouillante le décompose à la longue.

Le *bisulfate de picoline*, $C^{12}H^7N,S^2O^6$, 2 HO, donne des tables incolores, fort déliquescentes, insolubles dans l'éther, très-solubles dans l'alcool.

Le *nitrate* s'obtient sous la forme d'une matière blanche et cristalline.

L'*oxalate* se dépose en prismes raccourcis et radiés, fort solubles dans l'eau et l'alcool.

Dérivés chlorés de l'aniline.

§ 1416. Par l'action directe du chlore sur l'aniline, on n'obtient que de l'aniline trichlorée. L'aniline chlorée et l'aniline bichlorée se produisent par la métamorphose des isatines chlorées, sous l'influence de la potasse caustique, de la même manière que l'aniline normale résulte de la métamorphose de l'isatine normale.

Les anilines chlorées sont :

$$\text{Chloraniline. . . . . } C^{12}H^6ClN = N\left\{\begin{matrix} C^{12}H^4Cl \\ H \\ H \end{matrix}\right. ,$$

$$\text{Bichloraniline. . . . } C^{12}H^5Cl^2N = N\left\{\begin{matrix} C^{12}H^3Cl^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right. ,$$

$$\text{Trichloraniline. . . } C^{12}H^4Cl^3N = N\left\{\begin{matrix} C^{12}H^2Cl^3 \\ H \\ H \end{matrix}\right. .$$

Les anilines chlorées sont d'autant moins alcalines qu'elles renferment plus de chlore. L'aniline trichlorée ne présente plus les caractères des alcalis.

§ 1417. *Chloraniline*[1], $C^{12}H^6ClN$. — Lorsqu'on soumet à la dis-

[1] Hofmann (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 1.

tillation un mélange d'isatine chlorée dissoute dans une le
potasse, et de potasse caustique en morceaux, il passe u
qui se concrète dans le récipient en une masse blanche et
line. Celle-ci constitue la chloraniline. Si l'on opère avec
ne passe pas d'ammoniaque. Cependant les dernières port
dégagent, et alors il distille aussi de l'aniline, en même
qu'on obtient une matière bleue solide. Dès que cette dé
sition secondaire s'établit, il faut arrêter la distillation.

On lave les cristaux sur un filtre avec de l'eau distillée, p
lever l'ammoniaque; puis on les dissout dans l'alcool bo
qui les dépose, par le refroidissement, sous la forme d'oc
réguliers.

Les cristaux de chloraniline ont souvent une assez forte
sion; ils ne s'altèrent pas à l'air; ils se dissolvent aiséme
l'éther, l'esprit de bois, les essences et les huiles grasses. L
les dissout que fort peu. Leur odeur est vineuse et agréable
celle de l'aniline pure; leur saveur est âcre et caustique. Ils f
à environ 60°, et se concrètent, par le refroidissement,
masse radiée.

Cet alcali est fort volatil; sa solution alcoolique ne p
être évaporée sans qu'il s'en perde; de même il passe à la
tion avec les vapeurs d'eau. Distillé seul, il se décompose en
en donnant une petite quantité d'un corps bleu.

Il est plus pesant que l'eau; sa solution n'altère pas la
du curcuma ni du tournesol rougi, mais elle verdit légère
papier de dahlia.

La chloraniline se dissout aisément dans les acides, et do
sels bien déterminés. Chauffée à l'état solide avec du chlor
ammoniaque, elle en déplace l'ammoniaque.

Lorsqu'on jette des cristaux de chloraniline dans un m
de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, le liquide
lore en violet, se trouble et brunit; il se produit alors du chl
$C^{12}Cl^4O^4$ en paillettes jaunes. Si on ne laisse pas la réactio
jusqu'au bout, on obtient des acides phéniques chlorés.

Le brôme convertit la chloraniline en bibromo-chloranili

L'acide nitrique bouillant attaque vivement la chloranil
produit, suivant les circonstances, une matière résineuse
aiguilles dorées semblables à l'acide picrique, mais dont la
position n'a pas été examinée.

Les cristaux de chloraniline se résinifient au contact de l'acide chromique, et la réaction peut aller jusqu'à l'inflammation de la matière, si l'acide chromique est sec.

Lorsqu'on fait passer la chloraniline sur de la chaux chauffée au rouge faible, elle se convertit en aniline. Il se forme en même temps de l'ammoniaque, et le résidu retient du chlorure de calcium, ainsi qu'une grande quantité de charbon.

§ 1418. *Sels de chloraniline.* — Tous les sels de chloraniline ont une réaction acide.

La facilité avec laquelle la chloraniline cristallise se retrouve dans presque tous ses sels. La plupart d'entre eux se déposent à l'état d'une bouillie cristalline, quand on mêle avec les acides une solution alcoolique de l'alcali; on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau ou l'alcool. A l'exception du sel de platine et de palladinm, ils sont tous incolores; un excès d'acide leur communique une teinte violette.

Comme celle de l'aniline, la solution de la chloraniline dans les acides colore en jaune intense le bois de pin et la moelle de sureau, mais elle ne donne pas la coloration violette avec le chlorure de chaux; elle n'est pas non plus colorée en noir ou en bleu verdâtre par l'acide chromique aqueux.

Le perchlorure de fer n'en est pas précipité, mais la solution verdit par suite d'une réduction partielle; si l'on chauffe, il se separe un produit noir violacé, soluble dans l'alcool. Les solutions des sels ferreux, du sulfate d'alumine et du sulfate de zinc n'en sont pas précipitées. Le chlore affaiblit donc les caractères alcalins du système aniline.

Le sulfate de cuivre n'est pas non plus précipité par la solution aqueuse de la chloraniline; mais, si l'on jette un cristal de cet alcali dans la solution bouillante du sel de cuivre, elle se décolore peu à peu, en séparant une masse cristalline couleur de bronze, soluble dans l'alcool bouillant, et cristallisant dans ce liquide en paillettes. C'est probablement une combinaison double de sulfate de cuivre et de chloraniline.

De semblables composés doubles sont précipités par la solution aqueuse de cet alcali, dans les solutions des chlorures de mercure, de platine et d'or.

Les alcalis caustiques et carbonatés séparent la chloraniline de la solution de ses sels, sous la forme d'un précipité cristallin; l'ammoniaque agit de même.

Le *chlorhydrate de chloraniline*, $C^{12}H^6ClN, HCl$, se dép le refroidissement d'une solution de chloraniline saturée à tion, en gros cristaux qui se laissent sublimer sans al comme du sel ammoniac, si on les chauffe avec précaution. taux appartiennent au système monoclinique, et sont iso avec le chlorhydrate de bromaniline ($\infty P 2 : \infty P 2 = 1$

Le *chloroplatinate* s'obtient en paillettes jaunes; il s'al à peu au contact de la lumière.

Le *nitrate* s'obtient en beaux feuillets, très-solubles da et l'alcool, et se fondant par la chaleur en une masse foncé dissout dans l'alcool avec une belle couleur violette.

Le *sulfate neutre*, $2C^{12}H^6ClN, S^2O^6, 2HO$, s'obtient sous d'une bouillie cristalline, quand on ajoute quelques goutte sulfurique à une solution alcoolique de chloraniline. C dans l'eau bouillante, ce sel se présente sous la forme de confus qui ont ordinairement un léger reflet violet. Il ne tilise pas sans décomposition.

Le *bioxalate*, $C^{12}H^6ClN, C^4O^6, 2HO + 2aq.$, s'obtient solvant la chloraniline à chaud dans une solution aqueus oxalique; le sel se dépose, par le refroidissement, et se p après une nouvelle cristallisation, sous la forme de longues semblables au salpêtre. Il est peu soluble dans l'eau froid l'alcool; sa solution se colore à l'air et dépose peu à poudre rouge.

L'oxalate neutre n'a pas pu être obtenu.

§ 1418a. *Bichloraniline*[1], $C^{12}H^5Cl^2N$. — Elle paraît cons prismes allongés qu'on obtient en distillant l'isatine bichlo de la potasse.

§ 1419. *Trichloraniline*[2] ou chlorindatmite, $C^{12}H^4Cl^3N$. — produit toujours par l'action directe du chlore sur l'anili la chloraniline.

Lorsqu'on distille avec de la potasse le produit brut de du chlore sur l'aniline ou la chloraniline, produit qui se c d'un mélange de trichloraniline et d'acide trichlorophéni dernier reste en combinaison avec la potasse, tandis que la raniline passe avec les vapeurs d'eau, et se dépose dans

[1] Hofmann (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 1.

[2] Erdmann (1840), *Journ. f. prakt. Chem.*, XIX, 331; XXV, 472. — Hofm *der Chem. u. Pharm.*, LIII, 35.

[illegible]ent sous la forme de longues aiguilles. Comme cette substance est fort volatile, il faut avoir soin de refroidir le récipient. La trichloraniline n'est que fort peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Elle ne possède pas de propriétés alcalines.

Dérivés bromés de l'aniline.

§ 1420. Ils présentent des caractères semblables à ceux des dérivés chlorés, et s'obtiennent de la même manière.

Bromaniline[1], $C^{12}H^{6}BrN$. — En distillant la bromisatine avec de l'hydrate de potasse, on obtient la bromaniline sous la forme d'octaèdres réguliers et incolores, dont la ressemblance physique avec la chloraniline est aussi grande que celle qui existe entre le sel marin et le bromure de potassium.

La bromaniline fond à 50° en une huile violette qui se concrète de nouveau à 46°. Elle possède d'ailleurs l'odeur, la saveur et les autres propriétés de la base chlorée correspondante.

Elle se dissout dans les acides, et forme avec eux des combinaisons définies.

Sels de bromaniline. Comme les sels d'aniline et de chloraniline, ils colorent en jaune le bois de pin. La solution aqueuse de la bromaniline prend, avec une solution de chlorure de chaux, une couleur violette bien plus faible que celle que produisent les sels d'aniline; les sels de bromaniline prennent, par le chlorure de chaux, une teinte brunâtre.

Le *chlorhydrate*, $C^{12}H^{6}BrN, HCl$, s'obtient, en dissolvant la bromaniline dans l'acide chlorhydrique bouillant, sous la forme d'une masse fibreuse et nacrée. Il donne de gros cristaux par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse. Ces cristaux appartiennent au système monoclinique[2]. Combinaison observée, oP. $\bar{P}\infty$. ∞ P. ∞ P2; oP domine de manière à donner aux cristaux l'aspect des tables; ∞ P est fort subordonné. Inclinaison des faces, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 80° 27'$; $\infty P2 : \infty P2 = 128° 35'$; $\infty P2 : oP = 74° 6'$. Rapport des axes, diagonale droite a : diagonale oblique b : axe principal c :: 0,989 : 1 : 0,843. Angle des axes b et c = 74° 6'.

[1] Hofmann 1845, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 42.
[2] [illegible], *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 45.

Le *chloroplatinate*, $C^{12}H^6BrN$, HCl, $PtCl^2$, se précipite mélange du chlorhydrate avec une solution de bichlorure tine, et ressemble entièrement au sel correspondant de la niline.

L'*oxalate neutre*, 2 $C^{12}H^6BrN$, C^4O^6, 2 HO, s'obtient à l'ét précipité cristallin, lorsqu'on mélange une solution alcooli bromaniline avec une solution aqueuse d'acide oxalique. Il soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther.

§ 1421. *Bibromaniline*[1], $C^{12}H^5Br^2N$. — Quand on distill tine bibromée avec de l'hydrate de potasse, il passe une hu se concrète par le refroidissement, et qui constitue la bibrom Celle-ci cristallise dans l'alcool en prismes à base rh aplatis, et qui ont souvent une belle dimension.

Cet alcali est peu soluble dans l'eau bouillante. Il fond 50 et 90° en une huile foncée qui reste longtemps liquide a refroidissement, et que l'agitation concrète immédiateme solution de la bibromaniline dans les acides colore en jaune de pin.

Les caractères basiques de la bibromaniline sont bien prononcés que ceux de la bromaniline; la bibromaniline sout d'ailleurs dans les acides et en est précipitée par les al

Les *sels de bibromaniline* sont cristallisables, mais ils ont stabilité. Une solution bouillante de bibromaniline dans chlorhydrique dépose, par le refroidissement, des cristaux de *hydrate*, $C^{12}H^5Br^2N$, HCl, sous la forme de branches de p

Mais cette combinaison se décompose déjà quand on la dans l'eau chaude, et alors la bibromaniline vient se rend surface sous forme de gouttelettes huileuses, incolores. Ce composition se présente aussi quand on dissout l'alcali d grand excès d'acide chlorhydrique, et qu'on abandonne le sur de la chaux placée sous une cloche; on obtient alors d taux qui ne se composent presque que de bibromaniline

La solution de la bibromaniline dans l'acide chlorhy donne, avec le bichlorure de platine, un précipité orangé tallin de *chloroplatinate*.

§ 1422. *Tribromaniline*[2], $C^{12}H^4Br^3N$. — Lorsqu'on ajo

[1] Hofmann (1845), *loc. cit.*

[2] Fritzsche (1842), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVIII, 204. — Hofmann, *Chem. u. Pharm.*, LIII, 50.

l'eau bromée à la solution aqueuse d'un sel d'aniline ou de bromaniline, la liqueur se trouble, et dépose des cristaux de tribromaniline. On les purifie en les soumettant à la distillation sèche, et faisant cristalliser le produit dans l'alcool bouillant. Ce sont des aiguilles brillantes et incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'alcool, fort solubles dans ce liquide bouillant ainsi que dans l'éther. La potasse caustique ne les décompose pas; les acides sulfurique et nitrique ne les décomposent qu'à l'ébullition. Elles ne présentent plus les caractères d'un alcali.

§ 1423. *Bibromo-chloraniline*[1], $C^{12}H^4ClBr^2N$. — Si l'on arrose de brome les cristaux de chloraniline la réaction, est très-vive, et le produit prend une teinte violette. On continue l'addition du brome jusqu'à ce que la matière maintenue en fusion n'en soit plus attaquée. On lave le produit avec de l'eau, et on le soumet à une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

On obtient ainsi la bibromo-chloraniline en prismes incolores ou légèrement colorés en rouge, entièrement insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Elle fond dans l'eau bouillante en une huile brune qui se volatilise aisément avec les vapeurs d'eau, et se dépose dans le récipient sous la forme d'aiguilles brillantes.

La bibromo-chloraniline ne possède pas de propriétés alcalines. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais la plus grande partie se dépose par le refroidissement à l'état libre.

L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en violet; la solution est précipitée par l'eau.

L'acide nitrique la décompose.

Elle n'est attaquée ni par l'ammoniaque ni par la potasse.

Elle ne se combine pas avec les bichlorures de platine et de mercure.

Dérivés iodés de l'aniline.

§ 1424. *Iodaniline*[2], $C^{12}H^6IN$. — Pour préparer cet alcali, on ajoute peu à peu à l'aniline anhydre une fois et demie son poids d'iode, et on traite le produit cristallin par de l'acide chlorhydrique dilué. Il se produit ainsi du chlorhydrate d'iodaniline peu soluble, tandis que le chlorhydrate d'aniline demeure en dissolution. (Il faut éviter l'emploi d'un acide chlorhydrique concentré, pour ne pas précipiter ce dernier.) Après avoir lavé plusieurs fois

[1] Hofmann (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 38.
[2] Hofmann (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 64.

le chlorhydrate d'iodaniline par l'acide chlorhydrique, on dissoudre dans l'eau bouillante; celle-ci dépose, par le refr ment, des cristaux couleur de rubis, qu'on décolore entiè par le charbon animal. Le chlorhydrate d'iodaniline s'obtie sous la forme de belles tables nacrées, semblables à l'acid zoïque. L'ammoniaque sépare de la solution de ce sel un p cristallin entièrement blanc; mais celui-ci n'est pas tout à fi On le dissout dans l'alcool, pour en séparer une petite q d'une matière insoluble, et l'on précipite la solution par l' l'on évapore la solution au bain-marie, il se produit des huileuses jaunes qui se concrètent promptement par le re sement.

L'iodaniline ressemble sous beaucoup de rapports à l'ani plus encore à la chloraniline ou à la bromaniline. Même vineuse, même goût âcre, même solubilité dans l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles et essentielles. Elle n'est que fort peu soluble dans l'eau; lutions n'agissent pas sur les couleurs végétales. Elle est p sante que l'eau.

Elle fond à 60°, et reste liquide pendant quelque temps fusion; le contact d'un corps étranger suffit alors pour créter. Elle est volatile sans décomposition; elle distille ai avec les vapeurs d'eau.

Elle colore en jaune vif le bois de pin et la moelle de mais elle ne présente pas avec l'hypochlorite de chaux l ration violette particulière à l'aniline normale.

Elle n'a d'ailleurs que peu de stabilité; exposée à l'air recouvre promptement d'une couche brune et brillante, par devenir entièrement noire.

Le potassium la décompose à une douce chaleur avec be de violence; il se produit de l'iodure et du cyanure potassiq potasse, en solution alcoolique ou aqueuse, n'y agit pas l'ébullition.

Le chlore donne les mêmes produits qu'avec l'aniline, sa la trichloraniline et de l'acide trichlorophénique, en même qu'il se développe du chlorure d'iode.

Le brome se comporte aussi comme avec l'aniline; on de la tribromaniline et du bromure d'iode.

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydric

duit, comme avec l'aniline, du chloranile (quinone perchlorée) et de l'acide trichlorophénique.

Chauffée avec de l'acide nitrique concentré, l'iodaniline s'attaque vivement : il se dégage des vapeurs d'iode, et le liquide refroidi dépose des cristaux d'acide trinitrophénique (acide picrique).

L'iodaniline se retransforme en aniline, si on la traite en solution aqueuse par de l'amalgame de potassium, ou si l'on fait agir du zinc métallique sur une solution de sulfate d'iodaniline légèrement acidulée.

§ 1425. Les *sels d'iodaniline* cristallisent avec la même facilité que ceux d'aniline; ils sont toutefois moins solubles. Une solution aqueuse d'aniline sépare l'iodaniline de ses sels. L'iodaniline ne précipite que les sels d'alumine; ceux de ferricum (sels ferriques) et de zinc n'en sont pas décomposés. Avec le sulfate de cuivre, elle donne un précipité jaune.

Le *chlorhydrate*, $C^{12}H^{6}N$, HCl, est peu soluble dans l'eau froide; sa solution aqueuse est presque complétement précipitée par l'acide chlorhydrique concentré. Il cristallise dans l'eau bouillante en lames ou en aiguilles larges et minces, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

Le *chloroplatinate*, $C^{12}H^{6}N$, HCl, $PtCl^{2}$, s'obtient, sous la forme d'un précipité cristallin et orangé, en mélangeant le chlorhydrate avec du bichlorure de platine.

Le *chlorure d'or* donne avec le chlorhydrate d'iodaniline un précipité écarlate qui se décompose promptement.

Le *bromhydrate* ressemble entièrement au chlorhydrate.

L'*iodhydrate* forme une masse radiée, bien plus soluble que les sels précédents; il se décompose aisément.

Le *sulfate*, 2 $C^{12}H^{6}N$, $S^{2}O^{6}$, 2 HO, cristallise en paillettes brillantes. La solution aqueuse de ce sel paraît se décomposer à l'ébullition; du moins, quand on le fait recristalliser, il en reste toujours une certaine quantité à l'état insoluble.

Le *nitrate* cristallise dans l'eau en belles aiguilles minces comme des cheveux et fort longues. Il est plus soluble, dans l'eau bouillante surtout, que les sels précédents. Il est aussi fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution n'est pas précipitée par le nitrate d'argent.

L'*oxalate*, 2 $C^{12}H^{6}N$, $C^{4}O^{6}$, 2 HO, cristallise en longues aiguilles aplaties, peu solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Dérivés nitriques de l'aniline.

§ 1426. *Nitraniline*[1], $C^{12}H^{6}(NO^{4})N$.—Lorsqu'on sature par ammoniaque une solution alcoolique de binitrobenzine, colore en rouge foncé, et, quand on y fait passer ensuite de l'l gène sulfuré, elle dépose une grande quantité de crista soufre. Si l'on continue ce traitement jusqu'à ce qu'il ne se plus que fort peu de soufre, après la saturation par l'hyd sulfuré, on obtient une solution qui renferme encore une quantité de binitrobenzine non altérée; la plus grande parti corps est alors transformée. La solution étant mélangée a l'acide chlorhydrique, il s'en sépare encore un peu de s surtout par l'évaporation, et la liqueur filtrée donne par la p une matière brune qui se rassemble au fond du vase sous la d'une masse résinoïde. On la fait dissoudre dans l'eau boui qui la débarrasse des impuretés. La nitraniline se dépose alor refroidissement en longues aiguilles jaunes.

Cet alcali est presque insoluble dans l'eau froide; l'al l'éther le dissolvent mieux. Si on le sépare d'une de ses c naisons au moyen de la potasse, il se précipite en flocons j qui se présentent, à la loupe, sous la forme d'aiguilles vêtrées.

A la température ordinaire, la nitraniline n'a presque p deur, mais à une douce chaleur elle développe une odeur a tique qui ne rappelle celle de l'aniline que d'une manière élo Sa saveur est sucrée et brûlante.

La chaleur fait fondre les cristaux en une huile jaune qui développe une vapeur jaune, et se condense en feuille roitants. La nitraniline se sublime surtout très-bien au marie; à une température plus élevée, elle se met à bou distille en ne laissant presque pas de résidu; le liquide qu se prend en gros feuillets dans le col de la cornue.

La nitraniline fond à environ 110°; elle bout vers 285°. peur brûle avec une flamme lumineuse accompagnée de fu

Comme l'aniline, elle a la propriété de colorer en jaune l de pin; elle colore aussi l'épiderme, comme le fait l'aci

[1] Muspratt et Hofmann (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVII, 201.

crique, mais elle ne donne pas, comme l'aniline, la réaction violette avec le chlorure de chaux.

Elle ne précipite aucune solution métallique; ses propriétés alcalines sont donc très-faibles. L'aniline la déplace de toutes ses combinaisons salines.

Cependant la nitraniline se combine directement avec les acides en produisant des combinaisons salines. Celles-ci ont toutes une réaction acide; les alcalis fixes ou carbonatés les décomposent en séparant la nitraniline sous forme cristalline.

L'acide nitrique attaque vivement la nitraniline et la convertit en un acide qui est probablement l'acide picrique.

Le brome l'attaque aussi en s'échauffant, et produit une matière brune et résinoïde qui se prend dans l'alcool en cristaux jaunâtres. Ce corps est insoluble dans l'alcool, et ne se combine ni avec les acides ni avec les bases.

Le chlorure de cyanogène humide transforme la nitraniline en nitrophényl-carbamide (§ 119).

Le *chlorhydrate de nitraniline*, $C^{12}H^5(NO^4)N,HCl$, s'obtient sous la forme de paillettes nacrées, fort solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *chloro-platinate* renferme $C^{12}H^6(NO^4)N,HCl,PtCl^2$. Une solution aqueuse de chlorhydrate de nitraniline n'est pas précipitée par le bichlorure de platine; mais si l'on prend ce chlorhydrate en solution alcoolique, il se précipite un sel jaune et cristallin, qui est si soluble dans l'eau et l'alcool qu'il faut le laver à l'éther.

Le *bioxalate*, $C^{12}H^6(NO^4)N,C^4O^6,2HO+aq.$, forme des cristaux jaunâtres; on l'obtient en ajoutant une solution alcoolique de nitraniline à une solution d'acide oxalique dans l'alcool.

§ 1427. *Dinitraniline*[1] ou dinitrophénylamine, $C^{12}H^5(NO^4)^2N$. — On l'obtient en traitant la dinitrophényl-citraconimide (citracondinitranile, § 678) par une solution bouillante et diluée de carbonate de soude; il se dégage ainsi de l'acide carbonique, tandis qu'il se dissout du dinitrophényl-citraconamate de soude, et que l'imide se transforme en une poudre jaune, cristalline et pesante de dinitraniline. On purifie celle-ci en la faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant.

La dinitraniline cristallise, par l'évaporation spontanée de sa solution, dans un mélange d'alcool et d'éther, sous la forme de tables, assez brillantes, d'un jaune verdâtre, et d'un reflet bleuâtre

[1] Gerhardt (1853), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 17.

sur les faces latérales. Elle est très-peu soluble dans l'eau f assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool chaud. E point d'odeur. Elle fond à 185°, en exhalant des vapeurs j qui se condensent sous la forme d'un sublimé de même co la matière fondue se prend, par le refroidissement, en une cristalline jaune foncé. Si on la chauffe brusquement dans u elle noircit et explosionne facilement.

Elle ne se combine pas avec les acides.

Le sulfhydrate d'ammoniaque la convertit en nitrazoph mine (§ 1430).

Dérivés par réduction des dérivés nitriques de l'aniline.

§ 1428. Aux deux dérivés nitriques de l'aniline correspo deux alcalis particuliers, l'*azophénylamine* et la *nitrazophényla* qui se produisent par l'action de l'hydrogène sulfuré :

$$\underset{\text{Nitraniline.}}{C^{12}H^6(NO^4)N} + 6\,HS = \underset{\text{Azophénylamine.}}{C^{12}H^8N^2} + 4\,HO + 6\,S;$$

$$\underset{\text{Dinitraniline.}}{C^{12}H^5(NO^4)^2N} + 6\,HS = \underset{\text{Nitrazophénylamine.}}{C^{12}H^7(NO^4)N^2} + 4\,HO + 6S$$

§ 1429. *Azophénylamine*[1] ou semibenzidam, $C^{12}H^8N^2$. — qu'on distille une solution alcoolique de binitrobenzine[2], satu sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient un résidu contenant coup de soufre libre, ainsi qu'une substance résinoïde, jaune, insoluble dans l'eau. Cette substance constitue l'azop lamine; dissoute dans l'alcool ou l'éther bouillants, elle se c par le refroidissement, à l'abri de l'air, sous la forme de fl jaunes; ceux-ci fondent dans l'eau bouillante en une masse nâtre et visqueuse, et verdissent promptement à l'air, s quand ils sont humides; leur solution se fonce aussi au cont l'air, en déposant une poudre verdâtre.

L'azophénylamine donne, avec l'acide chlorhydrique et av cide sulfurique, des sels jaunes, fort altérables, presque inso dans l'eau, l'alcool et l'éther.

§ 1430. *Nitrazophénylamine*[3], $C^{12}H^7(NO^4)N^2 = C^{12}H^7N^2C$

[1] Zinin (1844), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIII, 34.

[2] La nitraniline est le premier produit de l'action du sulfhydrate d'ammoniaqu binitrobenzine.

[3] Gottlieb (1853), *loc. cit.*

Lorsqu'on fait bouillir la dinitraniline, pendant deux heures environ, avec un grand excès de sulfhydrate d'ammoniaque, elle éprouve une décomposition complète; la liqueur se colore en rouge foncé, et les cristaux de dinitraniline sont peu à peu remplacés par un tissu de fines aiguilles rouge foncé, dont la quantité augmente encore par le refroidissement du mélange, quand la réaction est terminée. Ce produit constitue un alcali particulier; on le transforme en oxalate ou en chlorhydrate qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises, pour en précipiter ensuite l'alcali, à l'ébullition, par de l'ammoniaque caustique. On purifie le précipité par quelques cristallisations dans l'alcool bouillant.

La nitrazophénylamine cristallise en aiguilles fines et longues, réunies par groupes, d'un rouge clair à l'état sec, et d'un reflet doré dans un certain sens. Lorsqu'on la sépare par l'ammoniaque de la solution saturée d'un de ses sels, elle se précipite sous la forme d'une poudre mate, couleur brique; les solutions étendues la déposent à l'état de petites paillettes jaune rougeâtre et brillantes. L'eau, l'alcool et l'éther la dissolvent assez aisément; les solutions concentrées sont colorées en rouge foncé. Elle fond à une température élevée et se volatilise en grande partie, à ce qu'il paraît sans altération, en donnant un sublimé lanugineux. Lorsqu'on la chauffe brusquement, elle explosionne légèrement, en laissant un résidu de charbon.

Les *sels de nitrazophénylamine* sont décomposés par l'eau ainsi que par l'alcool, et mettent de la nitrazophénylamine en liberté; il est donc indispensable de les faire cristalliser en présence d'un excès d'acide, afin d'éviter cette décomposition.

Le *chlorhydrate*, $C^{12}H^7(NO^4)^2N,HCl + 2$ aq., peut se préparer avec l'alcali brut, par l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique étendu. Celui-ci laisse intacts le soufre et, en partie, un produit secondaire, d'un vert sale et cristallin; le sel a besoin d'être cristallisé à plusieurs reprises et à chaud, dans l'acide étendu et bouillant. Cristallisé en solution acide et concentrée, il se présente sous la forme d'aiguilles d'un brun jaunâtre. Par l'évaporation spontanée de sa solution acide et diluée, il s'obtient à l'état de prismes obliques, souvent longs de 4 ou 5 millimètres, et réunis par groupes; ces cristaux sont par transparence d'un vert brun clair, avec des reflets bleus. Ils renferment de l'eau de cristallisation qui se dégage à 100° et dans le vide; lorsqu'on dessèche le sel à chaud,

il perd aussi de l'acide chlorhydrique. Les cristaux se des aussi sur l'acide sulfurique.

Le *chloroplatinate* ne peut pas s'obtenir, le bichlorure de se réduisant promptement à l'état métallique par son contu le chlorhydrate de nitrazophénylamine.

Le *nitrate* renferme $C^{12}H^7(NO^4)N^2,NO^6H$. L'acide nitriqu dissout aisément à chaud la nitrazophénylamine; mais la liq donne pas un sel pur, car elle se fonce et dépose des floc dénotent une décomposition partielle de la base. Si l'on h d'eau la nitrazophénylamine et qu'on y verse peu à peu de nitrique dilué, elle se convertit à l'instant même en une l de paillettes miroitantes de nitrate; ce sel est anhydre.

Le *sulfate*, $2\ C^{12}H^7(NO^4)N^2,S^2O^6,2\ HO$, s'obtient aisém dissolvant à chaud la nitrazophénylamine dans l'acide sul étendu; il se sépare, par le refroidissement, à l'état de p jaunâtres, d'un aspect gras. On n'obtient pas de sel double e donnant ensemble des solutions de sulfate d'alumine et de de nitrazophénylamine.

L'*oxalate*, $2\ C^{12}H^7(NO^4)N^2,C^4O^6,2\ HO$, cristallise aiséme l'obtient sous la forme d'aiguilles jaunes, ou, par l'emploi c tions plus étendues, à l'état de prismes jaune brun, qui, v une certaine direction, présentent un reflet bleuâtre. Il est luble dans l'eau froide, et ne renferme pas d'eau de cristalli

Le *platinocyanhydrate*, $2\ [C^{12}H^7(NO^4)N^2,\ CyH,CyPt]+$ s'obtient en portant à l'ébullition une solution aqueuse de nocyanure de magnésium (§ 194), et en y ajoutant du chlorl de nitrazophénylamine cristallisé; on filtre pour enlever un quantité d'une matière foncée et insoluble; la liqueur filtrée peu à peu, par le refroidissement, un mélange de platinocyanl et de nitrazophénylamine non combinée; on enlève celle-ci peu d'acide chlorhydrique dilué, qui la dissout. Le platinoc drate de nitrazophénylamine constitue de larges lames d'u brun clair, et très-brillants; on ne peut pas le faire recris dans l'eau sans qu'il se décompose en partie.

Il perd à 112° toute son eau de cristallisation.

§ 1431. Aux combinaisons précédentes de la nitrazophény nous avons encore à ajouter quelques-unes appartenant à l des amides, c'est-à-dire représentant des sels de nitrazopl mine moins les éléments de l'eau.

cide nitrazophényl-oxamique renferme les éléments du bioxa-
e nitrazophénylamine moins 2 HO :

$$C^{12}H^{7}(NO^{4})N^{2}, C^{4}H^{2}O^{8} - 2\,HO = C^{16}H^{7}(NO^{4})N^{2}O^{6}.$$

Bioxalate de nitrazophénylamine. Ac. nitrazophényl-oxamique.

cide nitrazophényl-oxamique perd 2 HO à 100°, et se trans-
entièrement en *nitrazophényl-oximide :*

$$C^{16}H^{7}(NO^{4})N^{2}O^{6} - 2\,HO = C^{16}H^{5}(NO^{4})N^{2}O^{4}.$$

Ac. nitrazophényl-oxamique. Nitrazophényl-oximide.

squ'on dissout la nitrazophénylamine dans un excès d'acide
ue, et qu'on évapore la liqueur au bain-marie, le résidu se
en vert brun. Si on maintient celui-ci pendant quelque
à la température de 100°, il se convertit presque entièrement
razophényl-oximide; en même temps il se forme, en petite
té, un produit secondaire, de couleur brune qui s'attache
trément au produit principal, et qu'on ne parvient à enlever
en traitant la solution bouillante à plusieurs reprises par du
on animal.

petits cristaux grenus, brillants et jaune clair qu'on obtient
constituent l'acide nitrazophényl-oxamique.

sel d'ammoniaque de cet acide est peu soluble dans l'eau
, et cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles jaunes.

sel de baryte, $C^{16}H^{6}Ba(NO^{4})N^{2}O^{6} + 3$ aq., forme un précipité
lin qu'on obtient avec le chlorure de baryum et le nitrazo-
l-oxamate d'ammoniaque; le précipité est d'un orangé clair,
peu soluble dans l'eau bouillante. Il contient 3 at. d'eau qui
dégagent d'une manière complète qu'à 160°.

si que nous l'avons dit, l'acide nitrazophényl-oxamique se
orme entièrement en imide à 100°, sans que cette transforma-
e trahisse par un changement d'aspect.

§32. L'*acide nitrazophényl-citraconâmique* et la *nitrazophé-
traconimide* présentent une composition semblable à celle des
s précédentes :

$$C^{12}H^{7}(NO^{4})N^{2}, C^{10}H^{6}O^{8} - 2\,HO = C^{22}H^{11}(NO^{4})N^{2}O^{6}.$$

citracon. de nitrazophénylamine. Ac. nitrazophényl-citraconamiq.

$$C^{12}H^{7}(NO^{4})N^{2}, C^{10}H^{6}O^{8} - 4\,HO = C^{22}H^{9}(NO^{4})N^{2}O^{4}.$$

Bicitracon. de nitrazophénylam. Nitrazophényl-citraconimide.

rsqu'on dissout la nitrazophénylamine dans un excès d'acide
onique et qu'on évapore la liqueur au bain-marie, on obtient
oduit cristallin, peu soluble dans l'eau, qui enlève l'excé-
d'acide citraconique. Traité par l'ammoniaque diluée, ce

produit lui cède, en petite quantité, de l'acide nitrazoph traconamique qui se sépare, par l'addition de l'acide chlorhy sous la forme de fines aiguilles allongées.

Le résidu, étant dissous dans l'alcool bouillant, donne refroidissement, des aiguilles légères de nitrazophényl-cit mide d'un jaune de soufre. Ce corps est assez soluble dans l et l'éther. Il fond par la chaleur, et se décompose prompte quelques degrés au-dessus de son point de fusion, en dé une vapeur acide et en laissant un résidu de charbon. Les fixes l'attaquent avec lenteur, l'ammoniaque bouillante le dis solution ne dépose de cristaux que par l'addition d'un aci cristaux paraissent être de l'imide, et ne se redissolvent p l'ammoniaque à froid.

Dérivés sulfuriques de l'aniline.

§ 1433. *Acide sulfanilique*[1] ou phényl-sulfamique, $C^{12}H^7NS$ On peut, pour le préparer, employer le mélange d'oxanilid formanilide (§ 158), tel qu'on l'obtient en décomposant chaleur l'oxalate d'aniline. On délaye ce mélange dans de sulfurique concentré, de manière à en former une bouillie é et l'on chauffe dans un petit ballon, par un feu modéré qu'une effervescence se manifeste. Le résidu ne noircit pas opère avec soin, et il se développe un mélange d'oxyde de c et d'acide carbonique. Après que l'effervescence a cessé, o le liquide dans une capsule plate, et on l'abandonne à l'air h de cette manière, il se concrète en une bouillie cristalline sulfanilique. On la délaye dans l'eau froide, et, après avoir cristaux, on les dissout dans l'eau bouillante, où ils se dé par le refroidissement, à l'état de pureté. La réaction peut êt sidérée comme s'effectuant en deux temps : dans le premier, sulfurique déplace l'acide oxalique, dans le second, l'excéda cide sulfurique décompose l'acide oxalique mis en libert d'oxanilide et 2 at. d'acide sulfurique concentré équivale at. d'oxyde de carbone, 1 at. d'acide carbonique, et 2 at. sulfanilique :

$$C^{28}H^{12}N^2O^4 + 2\,(S^2O^6, HO) = C^2O^2 + C^2O^4 + 2\,C^{12}H^7NS^2O$$

Oxanilide. Ac. sulfani

[1] Gerhardt (1845), *Journ de Pharm*, [3] X, 5.

Un autre procédé consiste à dissoudre l'aniline dans un léger xcès d'acide sulfurique, à évaporer à siccité et à chauffer le résidu ans une capsule, en agitant constamment, tant qu'il se dégage es vapeurs d'aniline. Ce procédé exige quelques précautions, et me arait moins avantageux que le précédent, car le sulfate d'aniline e fond pas, et si l'on opère sur de fortes quantités, il peut arriver ue les couches inférieures se charbonnent avant que les supé-eures soient attaquées. Il ne faut donc maintenir la chaleur ne jusqu'à ce que le produit, jeté dans l'eau, ne se colore plus n'en rouge par l'acide chromique. Si l'on a chauffé trop fort, la olution aqueuse est elle-même rouge, et cette teinte n'est pas en-vée par le charbon. On fait cristalliser le produit dans l'eau ouillante.

On obtient également l'acide sulfanilique par la réduction de l'a-ide nitrophényl-sulfureux (acide nitrosulfobenzidique, § 1404[b]) u moyen du sulfhydrate d'ammoniaque[1].

Obtenu d'une manière ou de l'autre, l'acide sulfanilique se pré-ente sous la forme de lames rhombes, brillantes, d'une assez orte dimension si l'on opère sur beaucoup de matière.

Il est très-acide et décompose les carbonates avec effervescence. est peu soluble dans l'eau froide; l'alcool le dissout encore moins. neutralise parfaitement les bases. Il se décompose par la distil-tion en charbon, gaz sulfureux et une huile qui au contact de eau se convertit en sulfite d'aniline.

Il se précipite à l'état de fines aiguilles quand on ajoute un cide minéral à la solution concentrée d'un sulfanilate. Sa so-ution aqueuse est colorée en rouge brun par l'acide chromique, ns qu'il se forme de précipité; on sait que les sels d'aniline se récipitent, par le même réactif, en noir avec un reflet bleuâtre t cuivré, comme une cuve d'indigo.

Le chlore aqueux colore l'acide sulfanilique en cramoisi pâle; nais cette teinte passe peu à peu au rouge brun, déterminé par acide chromique.

Si on ajoute une solution aqueuse de brome à une solution d'a-ide sulfanilique, même étendue d'eau, elle devient laiteuse, et dé-ose, au bout de quelque temps, un précipité blanc et caillebotté.

Chauffé avec de la chaux potassée, l'acide sulfanilique dégage le l'aniline pure et donne du sulfate.

[1] Laurent, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXI, 538.

A froid, l'acide sulfanilique n'est pas attaqué par l'acide nitrique concentré; mais, quand on chauffe, il se dégage beaucoup de gaz, et il se produit un liquide rouge foncé. Celui-ci n'a donné, par le repos, qu'une matière résineuse, sans cristaux.

§ 1434. L'acide sulfanilique donne des sels bien définis. Ils présentent, avec l'acide chromique et avec l'eau bromée, les mêmes réactions que l'acide sulfanilique.

Le *sel d'ammoniaque* renferme $C^{12}H^{6}(NH^{4})NS^{2}O^{6}$, à 100°. L'acide sulfanilique se dissout aisément dans l'ammoniaque; quand on abandonne la solution à l'évaporation spontanée, elle dépose de belles tables rectangulaires, assez minces et douées de beaucoup d'éclat. Ce sel est très-soluble dans l'eau.

Le *sel d'aniline* est un sel soluble.

Le *sel de soude*, $C^{12}H^{6}NaNS^{2}O^{6} + 2$ aq., s'obtient aisément en saturant à chaud l'acide sulfanilique par du carbonate de soude; le sel se dépose, par l'évaporation spontanée, en belles tables octogones qui atteignent quelquefois une assez forte dimension; pour le purifier de carbonate de soude, on peut le faire cristalliser dans l'alcool bouillant. Il renferme 2 at. = 14, 5 p. c. d'eau de cristallisation. Il est insoluble dans l'éther, mais il se dissout dans l'alcool bouillant, et se dépose, par le refroidissement en aiguilles prismatiques parfaitement blanches. La solution alcoolique est précipitée par l'éther en flocons.

Le *sel de baryte* s'obtient aisément par le carbonate de baryte et l'acide sulfanilique, en prismes rectangulaires, assez solubles dans l'eau.

Le *sel de cuivre*, $C^{12}H^{6}CuNS^{2}O^{6} + 4$ aq., est cristallisable. L'acide sulfanilique agit fort peu sur l'oxyde de cuivre, mais il dissout aisément l'hydrate; la solution concentrée est verte, et dépose, par le refroidissement, de petits prismes raccourcis d'un vert foncé, presque noirs. La solution du sel n'est pas très-foncée comparativement aux cristaux qu'elle dépose. Ceux-ci sont durs et fort brillants. Ils ne perdent pas leur eau de cristallisation à 100°.

Le *sel d'argent* se prépare par le même procédé que le sel de baryte, et s'obtient en paillettes brillantes; une partie cependant du sel paraît se réduire.

Dérivés cyaniques de l'aniline.

§ 1435. Le cyanogène se combine directement avec l'aniline, en produisant un alcali particulier, la *cyaniline* (§ 1436), qui renferme les éléments de 2 at. d'aniline et de 2 at. de cyanogène.

Le chorure de cyanogène gazeux agit sur l'aniline en produisant de la *cyananilide* ou phényl-cyanamide (§ 1437 [a]) et de l'acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Chlor. de cyanog.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Aniline.}}{N\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Chlor. d'hydrog.}}{\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cyananilide.}}{N\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right.}$$

L'aniline et la cyananilide peuvent se combiner pour former un nouvel alcali, la *mélaniline* (§ 1438) :

$$\left.\begin{matrix}\underset{\text{Aniline.}}{N(C^{12}H^5)HH}\\\underset{\text{Cyananilide.}}{N(C^{12}H^5)CyH}\end{matrix}\right\} = \underset{\text{Mélaniline.}}{C^{26}H^{13}N^3}$$

Le chlore, le brome et l'acide nitrique donnent avec la mélaniline des dérivés par substitution, lesquels dégagent par la chaleur de la chloraniline, de la bromaniline ou de la nitraniline.

Le chlorure de cyanogène solide produit, avec l'aniline, de l'acide chlorhydrique et de la chlorocyanilide (§ 268) :

$$\underset{\text{Chlor. de cyan. sol.}}{\left.\begin{matrix}Cy\,Cy\,Cy\\Cl'\,Cl'\,Cl\end{matrix}\right\}} + 2\,\underset{\text{Aniline}}{N\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\H\\H\end{matrix}\right.}$$

$$= \underset{\text{Al. chlorhyd.}}{\left.\begin{matrix}H\;\;H\\Cl'\;\;Cl\end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlorocyanilide.}}{\left.\begin{matrix}Cy\\Cl'\end{matrix}\right\},\ 2\,N\left\{\begin{matrix}C^{12}H^5\\Cy\\H\end{matrix}\right.}$$

§ 1436. *Cyaniline*, [1] $C^{24}H^{10}N^4 = 2C^{12}H^5N,Cy^2$. — Lorsqu'on fait passer dans l'aniline un courant de cyanogène, le gaz est absorbé avec dégagement de chaleur, et le liquide commence à se colorer; cette coloration finit par rendre le liquide entièrement opaque.

[1] Hofmann (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.* LXVI, 129; LXXIII, 180.

Après les premières bulles de gaz, l'odeur de l'acide c
drique devient déjà sensible, et cette odeur est rempla
celle du cyanogène à mesure que la liqueur se sature.
bouche ensuite le vase, on trouve, au bout de douze heur
l'odeur du cyanogène est de nouveau disparue ; alors le liqu
fort l'acide cyanhydrique, et renferme un dépôt cristallin d
line. On lave à l'alcool froid, puis on le fait cristalliser d
cool bouillant. La cyaniline se présente en paillettes minces
lores, sans odeur ni saveur, et de l'éclat de l'argent métalliq
est trop peu soluble dans l'alcool pour donner de gros c
elle est aussi peu soluble dans l'éther, l'esprit de bois, le
de carbone, la benzine, les huiles grasses et les huiles esse
Elle ne se volatilise pas sans se décomposer.

Elle fond entre 210° et 220° en une huile jaune qui se c
par le refroidissement, en une masse cristaline.

Chauffée à quelques degrés au-dessus de son point de fu
cyaniline se décompose entièrement; elle brunit et se cha
tandis qu'il se dégage de l'aniline et du cyanhydrate d'ammo
entraînant quelques cristaux de cyaniline. On ne peut p
plus volatiliser la cyaniline dans la vapeur d'eau.

Les solutions de la cyaniline sont entièrement neutre
ne colorent pas le bois de pin comme les solutions d'anilin
pochlorite de chaux et l'acide chromique étendu y sont ég
sans action.

La cyaniline se métamorphose promptement. Lorsqu'o
sout dans l'acide chlorhydrique étendu, et que l'on concentr
tion par l'évaporation, il se dépose des cristaux qui sont un
de chlorhydrate d'ammoniaque, de chlorhydrate d'aniline
nilide (diphényl-oxamide), et d'oxanilamide (phényl-ox
Cette métamorphose se conçoit si l'on se rappelle que la c
renferme les éléments de l'aniline plus du cyanogène, et
son côté, le cyanogène représente de l'oxalate neutre d
niaque moins de l'eau. On a, en effet :

$$C^{28}H^{14}N^4 + 4HO - 2NH^3 = \text{oxanilide.}$$

$$C^{28}H^{14}N^4 + 4HO - 2C^{12}H^7N = \text{oxamide.}$$

$$C^{28}H^{14}N^4 + 4HO - \left.\begin{matrix}NH\\C^{12}H^7N\end{matrix}\right\} = \text{oxanilamide.}$$

L'acide sulfurique étendu agit sur la cyaniline de la mê
manière que l'acide chlorhydrique. La cyaniline se dissou

ide sulfurique concentré avec une couleur violette; à peine uffis, la solution dégage des volumes égaux d'oxyde de car- et d'acide carbonique; si l'on chauffe davantage, la propor- l'oxyde de carbone diminue, et il se développe du gaz sul- Après le refroidissement, le liquide se prend en une masse ine d'acide sulfanilique et de sulfate d'ammoniaque.

brome attaque violemment la cyaniline; la première attaque probablement la cyaniline tribromée; mais l'acide bromhy- qui prend en même temps naissance, détermine la transfor- de la plus grande partie de la cyaniline. Si la réaction s'est plie en présence de l'alcool, on voit alors se déposer des ux d'aniline tribromée.

n peut faire bouillir la cyaniline avec la potasse aqueuse ou al- que, pendant quelques heures, sans qu'elle en subisse la e altération. Mais si on la fait fondre avec de la potasse so- il se dégage de l'aniline et de l'ammoniaque. Comme cette morphose ne s'effectue qu'à une température à laquelle l'acide que se détruit, on ne trouve point d'oxalate dans le résidu, à sa place, du carbonate : aussi, outre l'ammoniaque et ine, recueille-t-on du gaz hydrogène.

637. La préparation des *sels de cyaniline* présente quelques dif- s, à cause de la prompte altération de l'alcali; les sels peu bles se préparent le plus facilement.

Le *bichlorhydrate de cyaniline*, $C^{28}H^{14}N^4$, $2HCl$, est presque inso- dans l'acide chlorhydrique concentré; il se dissout aisément l'acide étendu, mais on essayerait en vain d'obtenir un sel l'évaporation de l'acide excédant. Pour le préparer, on fait dis- re la cyaniline dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, n ajoute à la solution filtrée son volume d'acide chlorhydrique; dépose alors, au bout de quelques instants, une grande quan- de cristaux incolores. Ce bichlorhydrate se conserve sans ation à l'état sec, mais il se métamorphose sous l'influence l'humidité [1].

Le *bichloroplatinate de cyaniline* contient $C^{28}H^{14}N^4$, $2(HCl, PtCl^2)$. e solution étendue de bichlorhydrate de cyaniline n'est pas pré- pitée par le bichlorure de platine. Mais, si l'on mélange une so-

[1] M. Hofmann envisage tous les sels de cyaniline comme des sels neutres, et consi- , par conséquent, comme équivalent de la cyaniline la moitié de celui que nous ons.

lution de cyaniline dans l'acide chlorhydrique, assez conce saturée à l'ébulition, avec une solution concentrée de bic de platine, on obtient, par le refroidissement, une belle cri tion d'aiguilles orangées de bichloroplatinate de cyaniline. El solubles dans l'eau et l'alcool, mais on ne peut pas les fair talliser dans ces liquides ; car le sel se décompose prompte l'on obtient alors des mélanges de chloroplatinate d'anili chloroplatinate d'ammoniaque

Le *bichloraurate de cyaniline*, $C^{28}H^{14}N^4$, 2 (HCl, Au C un précipité orangé qui se forme lorsqu'on ajoute du chlor à une solution alcoolique ou chlorhydrique de cyaniline.

Le *bibromhydrate de cyaniline* s'obtient comme le bichlorh et cristallise encore plus aisément que lui par l'addition de bromhydrique concentré.

Le *biiodhydrate* ressemble au bichlorhydrate et au bib drate, mais il s'altère bientôt à l'air en mettant de l'iode en

Le *binitrate de cyaniline* renferme $C^{28}H^{14}N^4$, 2 NO^6H. La line se dissout aisément dans l'acide nitrique étendu et bo par le refroidissement, le binitrate se dépose en longues a blanches, qu'on peut faire recristalliser dans l'eau bouillant peu soluble dans l'eau froide, et encore moins soluble dans et l'éther.

Il donne avec le nitrate d'argent un sel cristallisable.

Le *bisulfate* et le *bioxalate* sont fort solubles, et leur sol décompose par l'évaporation.

§ 1437[a]. *Cyananilide*[1], phényl-cyanamide ou anilide cy $C^{14}H^6N^2 = N(C^{12}H^5)CyH$. — Lorsqu'on fait arriver du chlo cyanogène pur et bien sec au sein d'une solution d'anili l'éther anhydre, qu'on a soin de refroidir en entourant d pilée le vase qui la contient, il se forme bientôt un dépôt lisé de chlorhydrate d'aniline, dont la proportion va en augm La solution éthérée, entièrement débarrassée des cristaux filtre, étant soumise à la distillation au bain-marie, il rest l'expulsion de l'éther, une masse visqueuse qui se concrèt refroidissement. C'est la phényl-cyanamide ou cyananilide

Cette substance possède une couleur rougeâtre et prése pect de la colophane dont elle offre la friabilité, la cassu

[1] Cahours et Cloez (1854), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 355.

choïde et la translucidité. La chaleur la décompose entièrement en donnant des produits variés.

Insoluble dans l'eau, la phényl-cyanamide se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Si l'on ajoute de l'eau à la solution alcoolique ou éthérée, il se forme aussitôt une matière visqueuse qui se transforme peu à peu, en un produit cristallisé.

En chauffant pendant quelque temps au bain-marie un mélange d'atomes égaux de chlorhydrate d'aniline et de phényl-cyanamide dissous dans l'alcool, on obtient un produit cristallisé (chlorhydrate de mélaniline) dont l'ammoniaque sépare de la mélaniline :

$$\left.\begin{array}{c}\underset{\text{Aniline.}}{\mathrm{N}(\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{5})\mathrm{H}\ \mathrm{H}}\\ \underset{\text{Cyananilide.}}{\mathrm{N}(\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{5})\mathrm{CyH}}\end{array}\right\} = \underset{\text{Mélaniline.}}{\mathrm{C}^{26}\mathrm{H}^{13}\mathrm{N}^{3}}.$$

§ 1438. Mélaniline[1], $\mathrm{C}^{26}\mathrm{H}^{13}\mathrm{N}^{3} = \mathrm{N}(\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{5})\mathrm{H}^{2}, \mathrm{N}(\mathrm{C}^{12}\mathrm{H}^{5})\mathrm{CyH}$. — Cet alcali se produit par la combinaison de la cyananilide et de l'aniline (à l'état de chlorhydrate). On peut l'obtenir directement par la réaction du chlorure de cyanogène et de l'aniline.

Lorsqu'on fait passer dans l'aniline le chlorure de cyanogène gazeux (obtenu en faisant passer du chlore sur du cyanure de mercure humecté), le gaz s'absorbe en dégageant beaucoup de chaleur, et le liquide se fonce en couleur, en s'épaississant de plus en plus; on échauffe de temps en temps le produit, d'abord cristallin, pour le maintenir à l'état liquide, et, quand l'absorption est terminée, toute trace de texture cristalline est disparue. Le produit résinoïde et brunâtre constitue la mélaniline. On le dissout dans l'eau, et l'on y ajoute de la potasse. Celle-ci précipite l'alcali sous la forme d'un magma blanc, devenant cristallin au bout de quelques instants. On le lave à l'eau, et on le fait recristalliser dans l'alcool étendu de son volume d'eau. Par le refroidissement, la mélaniline cristallise en lamelles incolores parfaitement pures. Avec le bromure de cyanogène on obtient également la mélaniline, mais l'iodure de cyanogène ne donne que de l'iodaniline.

Les cristaux de mélaniline rougissent très-légèrement à l'air. Ils sont sans odeur; leur solution alcoolique a une saveur amère fort persistante. Ils fondent entre 120 et 130° en une huile qui se prend en cristaux par le refroidissement. Chauffés à 140 ou 150°,

[1] Hofmann (1849), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 129; LXXIV, 8 et 17.

ils dégagent de l'aniline incolore, en même temps qu'une masse amorphe, transparente, et légèrement brune reste dans la cornue. Ce résidu paraît renfermer $C^{54}H^{25}N^{7}$, c'est-à-dire 3 at. de mélaniline, moins 2 at. d'aniline :

$$3\,C^{36}H^{13}N^{3} = 2\,C^{12}H^{7}N + C^{54}H^{25}N^{7}.$$

Mélaniline. Aniline.

La mélaniline est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout davantage, et la dépose, par le refroidissement, en petites paillettes. L'éther, l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, le sulfure de carbone, les huiles grasses et les huiles essentielles la dissolvent aisément.

Elle réagit à peine sur les papiers colorés. Les solutions de ses sels ne jaunissent pas le bois de pin; elles ne s'altèrent pas par l'acide chromique, comme les sels d'aniline. L'hypochlorite de chaux n'y agit pas davantage.

L'acide nitrique fumant convertit la mélaniline, suivant la durée de la réaction, soit en une base qui n'est pas la nitromélaniline, soit en un acide particulier qui donne avec les alcalis des sels écarlates.

Elle ne précipite ni les sels ferreux ni les sels ferriques; le sulfate de zinc en est légèrement troublé. Avec le sulfate de cuivre, le nitrate d'argent et le chlorure mercurique, elle donne des précipités floconneux composés de sels doubles. Elle précipite également les chlorures de platine et d'or.

§ 1439. La mélaniline se dissout aisément dans les acides, et donne, avec la plupart, des sels cristallisables; les sels neutres sont sans action sur les papiers réactifs. Leurs solutions sont très-amères, et sont précipitées par l'ammoniaque, mieux encore par la potasse et la soude; les carbonates les précipitent aussi avec dégagement de gaz carbonique.

La solution de la mélaniline ne décompose pas les sels d'aniline, mais l'aniline ne décompose pas non plus les sels de mélaniline.

Le *chlorhydrate* est le plus soluble des sels de mélaniline. La solution de l'alcali dans l'acide chlorhydrique ne cristallise pas par l'évaporation spontanée. Exposée sur l'acide sulfurique ou desséchée dans le vide, elle donne une gomme légèrement colorée qui ne cristallise que peu à peu.

Le *chloroplatinate* renferme $C^{36}H^{13}N^{3}$, HCl, $PtCl^{2}$. Le bichlorure de platine produit dans la solution du chlorhydrate de mé-

laniline un précipité jaune clair, légèrement cristallin; la liqueur filtrée fournit, après quelque temps, des cristaux orangés confus. Le précipité et les cristaux ont la même composition. Ce chloroplatinate se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante; il est moins soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther.

Le *chloraurate de mélaniline* renferme $C^{26}H^{13}N^{3},HCl,AuCl^{3}$. Lorsqu'on mêle du chlorure d'or avec une solution moyennement concentrée de chlorhydrate de mélaniline, la liqueur se fonce, se trouble peu à peu et dépose de belles aiguilles d'un jaune d'or. Si la solution du sel mélanilique est très-concentrée, ce chloraurate se précipite immédiatement. Ce sel est peu soluble dans l'eau.

Le *chlorure mercurique* donne, dans les solutions de mélaniline, un précipité blanc, qui se dissout promptement dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique. La solution dépose des aiguilles par l'évaporation spontanée.

Le *bromhydrate de mélaniline*, $C^{26}H^{13}N^{3},HBr$, est un sel fort soluble, moins toutefois que le chlorhydrate. Il cristallise aisément en aiguilles groupées en étoiles; il est moins soluble dans l'acide bromhydrique que dans l'eau.

L'*iodhydrate* renferme $C^{26}H^{13}N^{3},HI$. Une solution concentrée d'acide iodhydrique transforme la mélaniline en une huile jaune, qui tombe au fond et se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline. L'eau bouillante dissout ces cristaux d'iodhydrate; ils sont également solubles dans l'alcool. Ils se décomposent promptement à l'air en émettant de l'iode.

Le *fluorhydrate* s'obtient aisément en dissolvant la mélaniline dans l'acide fluorhydrique étendu. Il forme des cristaux bien déterminés, un peu rougeâtres. Il est assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool.

Le *sulfate de mélaniline*, $2\ C^{26}H^{13}N^{3},S^{2}O^{6},\ 2\ HO$, cristallise en paillettes rhombes, réunies en étoiles; les cristaux sont assez peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther les dissolvent également.

Les *phosphates* de mélaniline sont très-solubles et ne cristallisent que lentement.

Le *nitrate*, $C^{26}H^{13}N^{3},NO^{6}H$, cristallise le mieux de tous les sels de mélaniline. Par le refroidissement d'une solution bouillante, il se sépare si complétement sous forme d'aiguilles, que l'eau-mère n'est plus troublée par l'ammoniaque, et qu'elle l'est à peine par

la potasse. Cette faible solubilité permet d'employer l'acide nitrique comme réactif de la mélaniline. L'alcool bouillant le dissout aussi, l'éther à peine. Le nitrate de mélaniline ne s'altère pas à l'air, mais il prend à la longue une teinte rouge.

Une solution alcoolique de mélaniline donne, avec le *nitrate d'argent*, un précipité blanc qui s'attache aux parois du verre sous la forme d'une masse gluante. On obtient ce corps à l'état de mamelons durs et cristallins, $2\,C^{26}H^{12}N^{2},NO^{6}Ag$, en employant une dissolution alcoolique de nitrate d'argent.

L'*oxalate acide*, $C^{26}H^{12}N^{2},C^{4}O^{6}$, 2 HO, s'obtient en sursaturant la mélaniline par l'acide oxalique, et ressemble entièrement au sulfate. Les cristaux sont peu solubles dans l'eau froide et l'alcool; ils s'y dissolvent aisément à l'ébullition; ils sont presque insolubles dans l'éther.

§ 1440. *Chloromélaniline*[1], $C^{26}H^{11}Cl^{2}N^{2} = C^{12}H^{6}ClN, C^{12}H^{5}ClCyN$. — Lorsqu'on mêle une solution de chlorhydrate de mélaniline avec un grand excès d'eau chlorée, il se précipite une matière résineuse, insoluble dans l'eau, et qui ne présente plus de propriétés alcalines. Mais si l'on n'ajoute l'eau chlorée que peu à peu, en arrêtant quand le produit résineux commence à se former, et que l'on concentre ensuite la solution, il s'y dépose, par le refroidissement, des aiguilles de chlorhydrate de chloromélaniline. La solution aqueuse donne par l'ammoniaque un précipité floconneux de chloromélaniline qui cristallise dans l'alcool en paillettes.

Le *chloroplatinate*, $C^{26}H^{11}Cl^{2}N^{2},HCl,PtCl^{2}$, de cet alcali se précipite sous la forme d'une poudre orangée et cristalline.

Bromomélaniline, $C^{26}H^{11}Br^{2}N^{2} = C^{12}H^{6}BrN,C^{12}H^{5}BrCyN$. — L'action du brome sur la mélaniline est semblable à celle du chlore. La bromomélaniline cristallise dans l'alcool bouillant en paillettes blanches, presque insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'éther. Les solutions présentent une saveur fort amère. Quand on chauffe l'alcali au-dessus de son point de fusion, il dégage de la bromaniline.

Le chlorhydrate, $C^{26}H^{11}Br^{2}N^{2},HCl$, cristallise en aiguilles soyeuses. Lorsqu'on mélange une solution bouillante de ce sel avec une solution concentrée de bichlorure de platine, on obtient, par le refroidissement, de belles paillettes jaune doré de chloroplatinate, $C^{26}H^{11}Br^{2}N^{2},HCl,PtCl^{2}$.

[illegible]

Iodomélaniline[1], $C^{26}H^{11}I^2N^3 = C^{12}H^6IN, C^{12}H^5ICyN$. — On ne réussit pas à obtenir l'iodomélaniline en traitant par l'iode la mélaniline normale; mais ce dérivé s'obtient aisément en traitant par le chlorure de cyanogène une solution éthérée d'iodaniline. Il se produit alors un précipité cristallin de *chlorhydrate* de iodomélaniline, et, par un traitement prolongé, toute la matière se convertit en ce produit. Ce sel ressemble entièrement au chlorhydrate de chloromélaniline ou de bromomélaniline; il est peu soluble dans l'eau, et se dépose d'une solution bouillante sous la forme d'une huile qui se convertit très-lentement en cristaux radiés et incolores. L'ammoniaque, et mieux encore la potasse, occasionnent dans le sel précédent un précipité d'iodomélaniline, qui cristallise dans l'alcool.

Le *chloroplatinate* renferme $C^{26}H^{11}I^2N^3, HCl, PtCl^2$.

Nitromélaniline[2], $C^{26}H^{11}(NO^4)^2N^3 = C^{12}H^6(NO^4)N, C^{12}H^5(NO^4)CyN$. — On obtient la nitromélaniline par l'action du chlorure de cyanogène sur la nitraniline. Elle forme des paillettes cristallines d'un jaune clair, peu solubles dans l'alcool, moins solubles encore dans l'éther. Elle ne se volatilise pas sans décomposition. Soumise à l'action de la chaleur, elle se comporte comme les autres mélanilines, et dégage une vapeur jaune de nitraniline.

Le *chlorhydrate* et le *chloroplatinate* ont une composition semblable à celle des sels correspondants de la chloromélaniline et de la bromomélaniline.

Le *nitrate* est peu soluble; le *sulfate* et l'*oxalate* sont plus solubles.

§ 1441. *Cyanomélaniline*[3], $C^{30}H^{13}N^5 = C^{26}H^{12}N^3, Cy^2$. — Une solution de mélaniline dans l'alcool, saturée à froid, absorbe une grande quantité de cyanogène. Si l'on abandonne à lui-même le liquide saturé, dans un flacon bouché, il y apparaît bientôt des cristaux soyeux, et, au bout de quelques heures, tout le liquide se trouve pris en une bouillie cristalline; l'odeur du cyanogène a disparu, et se trouve remplacée par celle de l'acide cyanhydrique. Après avoir lavé le produit à l'alcool, on l'y fait cristalliser à l'ébullition.

Cet alcali constitue des aiguilles légèrement jaunâtres, non volatiles sans décomposition, et dégageant par la chaleur de l'aniline

[1] Hofmann (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 152.
[2] Hofmann (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 156.
[3] Hofmann (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 160; LXXIV, 1.

et du cyanhydrate d'ammoniaque, en laissant un résidu rés
qui se charbonne à une température plus élevée.

Il se dissout aisément à froid dans les acides étendus; la pc
et l'ammoniaque l'en séparent sans altération. Toutefois il
par se décomposer au contact des acides, et il n'est pas aisé
tenir des sels de cyanomélaniline bien purs.

La transformation de la cyanomélaniline, sous l'influenc
acides, est bien plus rapide encore que celle de la cyaniline.
qu'on dissout le premier alcali dans l'acide chlorhydrique
naire, il se produit un liquide à peine jaunâtre, d'où l'ammon
précipite sans altération l'alcali, si on l'y ajoute immédiaten
mais, si la solution est abandonnée seulement une ou deu
nutes, elle se trouble subitement et dépose une masse jaun
confusément cristallisée. L'eau-mère se charge en même tem
chlorhydrate d'ammoniaque. La substance jaunâtre est l'ox
lanile :

$$\underset{\text{Cyanomélaniline.}}{C^{36}H^{13}N^{5}} + 4\,HO = \underset{\text{Oxamélanile.}}{C^{36}H^{11}N^{3}O^{4}} + 2\,NH^{3}.$$

§ 1442. L'*oxamélanile*, dit aussi mélanoximide, $C^{36}H^{11}N^{3}$
dépose à l'état d'une masse jaunâtre, lorsqu'on abandonne
dant quelque temps une solution de cyanomélaniline dans l'
chlorhydrique. Elle est à peine soluble dans l'eau. L'alcool b
lant la dissout aussi avec difficulté, et la dépose sous la forn
croûtes cristallines, quelquefois même résinoïdes : si l'on a
de l'ammoniaque ou de la potasse à une solution alcoolique
corps, le liquide se prend en une masse de cristaux de mélani
en même temps que l'eau-mère retient de l'acide oxalique.

Lorsqu'on fait bouillir l'oxamélanile avec de l'acide chlorh
que, il se forme aussi de l'acide oxalique et de la mélaniline;
en même temps on obtient d'autres produits, qui n'ont pas er
été examinés.

L'oxamélanile se comporte comme un acide faible; sa sol
alcoolique, surtout additionnée de quelques gouttes d'amm
que, donne un précipité jaunâtre avec les sels d'argent.

A la distillation sèche, l'oxamélanile donne du carbanil
cyanate de phényle (§ 219).

L'oxamélanile renferme les éléments du bioxalate de mé
lue moins de l'eau.

$$\underset{\text{Bioxalate de mélane.}}{C^{36}H^{11}N^{3},C^{4}H^{2}O^{8}} + 4\,HO = \underset{\text{Oxamélanile.}}{C^{36}H^{11}N^{3}O^{4}}.$$

Dérivés méthyliques, éthyliques, ... de l'aniline.

§ 1443. L'aniline (azoture de phényle et d'hydrogène) peut échanger, par double décomposition, 1 ou 2 atomes d'hydrogène pour du méthyle, de l'éthyle, ou pour les homologues de ces radicaux, de manière à produire de nouveaux alcalis. Avec l'iodure d'éthyle, par exemple, et l'aniline, on obtient l'iodhydrate d'éthyl-aniline ou l'iodure d'un ammonium éthyl-phénylé :

$$\underset{\text{Aniline.}}{N\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Iod. d'éthyle.}}{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ I \end{matrix}\right\}}$$

$$= \underset{\text{Ethyl-aniline.}}{N\left\{\begin{matrix} C^{12}H^5 \\ C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right.} + \underset{\text{Ac. iodhydr.}}{\left.\begin{matrix} H \\ I \end{matrix}\right\}}$$

Si l'on fait agir sur l'éthyl-aniline une nouvelle proportion d'iodure d'éthyle, on obtient l'iodhydrate de diéthyl-aniline, ou l'iodure d'un ammonium diéthyl-phénylé.

Enfin, par l'action d'une troisième proportion d'iodure d'éthyle sur la diéthyl-aniline, on obtient l'iodure d'un ammonium triéthyl-phénylé, c'est-à-dire d'un ammonium dont les 4 atomes d'hydrogène sont remplacés par leur équivalent d'éthyle et de phényle.

Ces combinaisons sont entièrement semblables à celles qu'on obtient avec la méthylamine (azoture de méthyle et d'hydrogène, § 829), et l'éthylamine (azoture d'éthyle et d'hydrogène, § 329).

Nous décrirons sous le nom de *combinaisons de phényl-ammonium* (§ 1454) les produits qui correspondent aux combinaisons de tétréthylammonium.

§ 1444. Méthyl-aniline[1], ou méthyl-phénylamine, $C^{14}H^9N = N(C^{12}H^5)(C^2H^3)H$. — Cet alcali se produit, en combinaison avec l'acide iodhydrique (ou bromhydrique) par l'action d'un excès d'iodure (ou de bromure) d'éthyle sur l'aniline. On le sépare de cette combinaison par la potasse caustique.

La méthyl-aniline est une huile odorante, bouillant à 192°; elle prend une couleur bleue avec l'hypochlorite de chaux, à un moindre degré toutefois que l'aniline.

[1] Hofmann (1850), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 150.

Ses sels sont moins solubles que ceux de l'éthyl-aniline.

Le *chloroplatinate* se précipite sous la forme d'une huile transparente qui se prend rapidement en touffes cristallines d'un jaune pâle, et fort altérables.

L'*oxalate* cristallise fort aisément, mais il se décompose promptement en reproduisant de l'aniline.

Par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur une solution de méthyl-aniline dans l'éther, ou obtient de la *méthyl-cyananiline* (Cahours et Cloëz).

§ 1445. ÉTHYL-ANILINE[2] ou éthyl-phénylamine, $C^{16}H^{11}N = N(C^{12}H^{5})(C^{4}H^{4})H$. — Elle se produit par la réaction de l'aniline et du bromure d'éthyle.

A froid, le bromure d'éthyle n'agit pas sur l'aniline, mais si l'on maintient le mélange en ébullition, il se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Les cristaux ont une composition variable suivant les proportions du mélange : si l'on prend un grand excès d'aniline, ils sont prismatiques et consistent en bromhydrate d'aniline. Dans le cas d'un excès de bromure d'éthyle, les cristaux sont des tables quadrangulaires, aplaties, quelquefois assez grosses : ils constituent alors le bromhydrate d'éthyl-aniline.

L'éthyl-aniline elle-même peut s'isoler si l'on ajoute à ce dernier bromhydrate une solution concentrée de potasse. C'est une huile incolore, très-réfringente, brunissant promptement au contact de l'air et de la lumière. Son odeur est presque la même que celle de l'aniline, mais son point d'ébullition est à 204° (celui de l'aniline est à 182°), et sa densité n'est que de 0,954 à 18° (celle de l'aniline est de 1,020 à 16°).

L'éthyl-aniline ne se colore pas en violet avec le chlorure de chaux, comme l'aniline; ses solutions acides colorent en jaune le bois de pin, avec moins d'intensité cependant que l'aniline. L'acide chromique sec l'enflamme.

Le brome donne, avec l'ethyl-aniline, deux composés cristallins, l'un alcalin, l'autre neutre et correspondant probablement à l'aniline tribromée.

Lorsqu'on fait passer du cyanogène dans une solution alcoolique d'ethylaniline, il se produit, au bout de quelque temps, un léger précipité jaune qui est évidemment la *cyanethyl-aniline* correspondant à la cyanilide et à la cyanamidine. Ce nouvel alcali se

dissout dans l'acide sulfurique étendu, et en est précipité par l'ammoniaque sous forme pulvérulente. Son chlorhydrate, comme le chlorhydrate de la cyaniline, est insoluble dans l'acide chlorhydrique; on l'obtient en cristaux déliés par l'addition de l'acide chlorhydrique à une solution de la base dans l'acide sulfurique étendu. La cyanéthyl-aniline forme aussi un chloroplatinate fort soluble.

L'éthyl-aniline absorbe le chlorure de cyanogène rapidement et avec dégagement de beaucoup de chaleur; par le refroidissement, la matière se solidifie en un mélange résineux composé d'un chlorhydrate et d'une huile neutre, qui se sépare par l'addition de l'eau. La base qu'on sépare du chlorhydrate est huileuse et volatile.

Le sulfure de carbone dégage de l'hydrogène sulfuré, mais le mélange ne dépose pas de cristaux.

L'oxychlorure de carbone agit avec énergie sur l'éthyl-aniline : il se produit un composé liquide, ainsi que du chlorhydrate d'éthyl-aniline.

§ 1446. Les *sels d'éthylaniline* sont remarquables par leur grande solubilité, surtout dans l'eau. On ne les obtient pas aisément en cristaux bien définis dans une solution aqueuse. Dans l'alcool, où ils sont un peu moins solubles que dans l'eau, plusieurs d'entre eux s'obtiennent promptement cristallisés.

Le *chlorhydrate* et l'*oxalate* ne s'obtiennent que par l'évaporation à siccité de leur solution, dont ils se séparent alors en masses radiées.

Le *chloroplatinate*, $C^{16}H^{11}N, HCl, PtCl^2$, est très-soluble. Si l'on ajoute une solution concentrée de bichlorure de platine à une solution concentrée de chlorhydrate d'éthyl-aniline, il se dépose une huile orangé foncé qui se solidifie, souvent au bout d'une demi-journée seulement, en une masse cristalline. Si l'on emploie des solutions moyennement concentrées, le sel se dépose dans l'espace de quelques heures en magnifiques aiguilles jaunes, souvent d'un pouce de long.

Le *chlorure d'or* et le *bichlorure de mercure* donnent, avec les solutions de l'éthyl-aniline, des précipités jaunes et huileux qui se décomposent promptement.

Le *sulfate* et le *nitrate* n'ont pas pu s'obtenir sous forme solide.

Le *bromhydrate*, $C^{16}H^{11}N,HBr$, est fort soluble dans l'eau; il cristallise par l'évaporation spontanée de sa solution aqueuse en belles tables d'une grande dimension. Chauffé avec ménagement, il se

sublime en belles aiguilles; mais si on le porte brusquement
température élevée, il se convertit en aniline et en bromure d'
§ 1447. *Méthyléthyl-aniline*[1], $C^{16}H^{13}N = N(C^{12}H^5)(C^2H^3)$
— On obtient cet alcali en traitant l'éthyl-aniline par l'
de méthyle, au bain-marie, pendant deux jours. Il se produ
des cristaux d'*iodhydrate*, dont la potasse sépare la méthy
aniline. Cet alcali a l'odeur de l'éthyl-aniline, mais il ne se
pas par le chlorure de chaux.

Les *sels* de la méthyléthyl-aniline sont fort solubles et en
partie incristallisables.

Le *chloroplatinate* se précipite sous la forme d'une huile
se concrète pas.

§ 1448. *Diéthyl-aniline*[2], ou diéthyl-phénylamine, $C^{20}H^{17}$
$(C^{12}H^5)(C^4H^5)^2$. — L'action du bromure d'éthyle sur l'éthyl
est semblable à celle que cet agent exerce sur l'aniline, m
est moins énergique. Elle a pour résultat la formation du
hydrate de diéthyl-aniline. A la température ordinaire, il fa
ou six jours pour que l'action s'accomplisse, mais elle s'a
beaucoup à chaud.

Les propriétés physiques de l'éthyl-aniline ne sont que pe
difiées par cette introduction d'un nouvel atome d'éthyle. L
sité de la diéthyl-aniline est de 0,939 à 18°; son point d'ébu
est à 213°, 5, conséquemment plus élevé que celui de l'éthyl-a
La diéthyl-aniline se distingue en outre en ce qu'elle ne se col
par l'exposition à l'air. Elle colore en jaune le bois de pin,
elle ne se colore pas par l'hypochlorite de chaux.

Elle n'est pas attaquée par le bromure d'éthyle.

Le *bromhydrate*, $C^{20}H^{15}N,HBr$, ressemble beaucoup au se
respondant de l'éthyl-aniline. Il est très-soluble dans l'e
s'obtient en tables quadrangulaires. Chauffé avec ménage
il se sublime; par une brusque chaleur, il se convertit en u
lange huileux et incolore, composé d'atomes égaux de br
d'éthyle et d'éthyl-aniline.

Le *chloroplatinate*, $C^{20}H^{15}N,HCl,PtCl^2$, ressemble aussi auc
platinate d'éthyl-aniline. Lorsqu'on ajoute une solution conc
de bichlorure de platine au chlorhydrate de diéthylaniline, le
roplatinate de diéthyl-aniline précipite sous la forme d'une

[1] Hofmann (1850), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 135.
[2] Hofmann (1850), *Ann. der Chem u. Pharm.*, LXXIV, 135.

orangé foncé, qui se prend rapidement en une masse dure et cristalline. Si les solutions sont étendues, le sel se sépare, au bout de quelques temps, en cristaux jaunes ayant la forme de croix. Il n'est pas tout à fait aussi soluble dans l'eau et l'alcool que le sel d'éthyl-aniline correspondant.

§ 1449. *Éthyl-chloraniline*[1], $C^{16}H^{10}ClN = N(C^{12}H^4Cl)(C^4H^5)H$. — Cette base paraît se former lorsqu'on maintient à 100° la chloraniline en contact avec le bromure d'éthyle, pendant quelques jours.

C'est une huile jaune, à odeur d'anis, et bouillant à une température élevée.

Le *sulfate* et l'*oxalate* sont cristallisables.

Le *chloroplatinate* ne cristallise pas.

Diéthyl-chloraniline[2], $C^{20}H^{14}ClN = N(C^{12}H^4Cl)(C^4H^5)^2$. — Cet alcali s'obtient avec l'éthyl-chloraniline et le bromure d'éthyle. C'est une huile soluble dans l'acide chlorhydrique; cette solution donne avec le bichlorure de platine un précipité orangé et cristallin.

Éthyl-bromaniline[3], $C^{16}H^{10}BrN = N(C^{12}H^4Br)(C^4H^5)H$. — Cet alcali s'obtient par la bromaniline et le bromure d'éthyle. Il ressemble à l'éthyl-chloraniline.

Son *chloroplatinate* se présente sous la forme d'une huile visqueuse.

Éthyl-nitraniline[4], $C^{16}H^{10}N^2O^4 = N(C^{12}H^4,NO^4)(C^4H^5)H$. — Elle se produit par la réaction de la nitraniline et du bromure d'éthyle. La nitraniline se dissout promptement dans ce bromure; la solution dépose bientôt des cristaux jaune pâle d'une grande dimension. L'action s'accomplit promptement à la température de l'eau bouillante. Si l'on ajoute un alcali fixe au bromhydrate ainsi obtenu, l'éthyl-nitraniline se sépare sous la forme d'une huile brune qui se solidifie au bout de quelque temps en une masse cristalline; celle-ci se dissout rapidement dans l'éther et l'alcool, moins bien dans l'eau bouillante, où elle cristallise en groupes étoilés de couleur jaune.

Les *sels* d'éthyl-nitraniline sont incolores, d'une saveur sucrée, aussi solubles ou plus solubles dans l'eau que les sels de nitraniline.

[1] Hofmann (1850), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 143.
[2] Hofmann (1850), *loc. cit.*
[3] Hofmann (1850), *ibid.*, LXXIV, 145.
[4] Hofmann (1850), *ibid.* LXXIV, 146.

Le *chloroplatinate* se présente sous la forme de paillettes

Éthyl-cyananiline[1], ou éthylanilide cyanique, $C^{18}H^{1}$ $N(C^{12}H^{5})(C^{4}H^{5})Cy = N(C^{12}H^{4}Cy)(C^{4}H^{5})H$. — Cette subst produit, en même temps que du chlorhydrate d'éthyl-anili l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur une solution line dans l'éther anhydre.

C'est un liquide limpide, volatil sans décomposition, b à 271°.

Il se comporte comme une base faible. Son *chlor* forme, avec le bichlorure de platine, une combinaison q tallise en gros prismes rouge-orangé d'une grande beauté.

§ 1450. Amyl-aniline[2], ou amyl-phénylamine, $C^{22}H$ $N(C^{12}H^{5})(C^{10}H^{11})H$. — Lorsqu'on chauffe au bain-marie de l avec un grand excès de bromure d'amyle, on obtient du b drate d'amyl-aniline qui reste dissous dans l'excès de brom myle; on chasse ce dernier par la distillation, et l'on déco le résidu par la potasse.

L'amyl-aniline constitue un liquide incolore, d'une ode à la température ordinaire, rappelle celle des roses, mais vient répugnante à chaud, comme celle de l'huile de pom terre. Elle bout à 258° ou à 3 fois 18 degrés plus haut que s mologue, l'éthyl-aniline. Elle est soluble dans l'éther.

Elle forme des *sels* presque insolubles avec les acides ch drique, bromhydrique et oxalique. Quand on les chauffe s l'eau, il se rend à la surface une couche huileuse, qui ne cri que lentement par le refroidissement. Ils ont l'aspect gras, culier aux composés cristallisés du groupe amylique.

Le *chloroplatinate* se précipite sous la forme d'une masse et onctueuse; il cristallise avec beaucoup de lenteur, et ordi ment ce n'est pas sans s'être en partie altéré.

Par l'action du chlorure de cyanogène gazeux sur une so d'amyl-aniline dans l'éther, il se forme de l'amyl-cyananilin hours et Cloëz).

Méthylamyl-aniline[3] ou méthylamyl-phénylamine, $C^{24}H^{15}$ $N(C^{12}H^{5})(C^{2}H^{3})(C^{10}H^{11})$.—Huile d'une odeur agréable qu'on o

[1] Cahours et Cloez (1854), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 355.

[2] Hofmann (1850), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 153.

[3] Hofmann (1851), *ibid.*, LXXIX, 15.

par la distillation de l'hydrate de méthyléthyl-amylphényl-ammonium.

Son *chloroplatinate*, $C^{24}H^{19}N,HCl,PtCl^2$, est un précipité cristallin.

§ 1451. *Éthylamyl-aniline*[1], ou amyléthyl-phénylamine, $C^{26}H^{21}N = N(C^{12}H^5)(C^4H^5)(C^{10}H^{11})$. — Cet alcali se produit par l'action du bromure d'éthyle sur l'amyl-aniline. On l'obtient aussi avec le bromure d'amyle et l'éthyl-aniline.

C'est une huile incolore, bouillant à 262°. Elle forme un *chlorhydrate* et un *bromhydrate* cristallisables.

Le *chloroplatinate* se précipite sous la forme d'une masse pâteuse, d'un jaune orangé, qui se solidifie rapidement. Ce sel renferme $C^{26}H^{21}N, HCl,PtCl^2$, et fond à 100°.

Diamyl-aniline[2], ou diamyl-phénylamine, $C^{32}H^{27}N = N(C^{12}H^5)(C^{10}H^{11})^2$. — Un mélange d'amylaniline et de bromure d'amyle se solidifie après avoir été exposé pendant deux jours à la température d'un bain-marie. Le composé qu'on obtient ainsi ressemble à l'alcali précédent, surtout quant à l'odeur.

La diamyl-aniline bout entre 275° et 280°.

Ses *sels* sont si insolubles dans l'eau qu'au premier abord on croirait la substance huileuse privée d'alcalinité, car elle est entièrement insoluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique : mais les gouttes huileuses qui nagent dans la solution acide sont les sels eux-mêmes, et se solidifient, au bout de quelque temps, sous la forme de belles masses cristallines.

Le *chloroplatinate*, $C^{32}H^{27}N, HCl,PtCl^2$, se précipite sous la forme d'une masse huileuse, se solidifiant rapidement en une matière d'une couleur rouge brique. Si l'on emploie la solution alcoolique du chlorhydrate, le sel s'obtient immédiatement à l'état cristallin.

§ 1452. Cétyl-aniline[3], ou cétyl-phénylamine, $C^{44}H^{39}N = N(C^{12}H^5)(C^{32}H^{33})H$.—Cet alcali se produit par la réaction de l'iodure de cétyle et d'un excès d'aniline; la métamorphose s'opère aisément, surtout si l'on chauffe la matière au bain-marie; elle est terminée quand il ne se forme plus de cristaux. Après avoir enlevé l'iodhydrate d'aniline au moyen de l'eau et de l'éther, on transforme la cétyl-aniline en chlorhydrate qu'on décompose ensuite

[1] Hofmann (1850), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 156.
[2] Hofmann (1850), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 155.
[3] Fridau (1852), *Ann. der u. Pharm.*, LXXXIII, 29.

par la potasse caustique. On fait cristalliser la cétyl-anilin l'alcool bouillant.

Elle se présente en paillettes, douées d'un éclat argenti fondent à 42° et se concrètent à 28° en une masse mamelo cristalline. Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans et l'éther; elle ne précipite pas les solutions métalliques, pas sur les couleurs végétales.

Le *chlorhydrate* cristallise en aiguilles brillantes.

Le *chloroplatinate* ne se précipite pas par le mélange du hydrate de cétyl-aniline avec le bichlorure de platine, en alcoolique; mais, par l'addition de l'eau à ce mélange, il se pite sous la forme de flocons jaune rougeâtre et cristallins.

Le *sulfate* paraît être le plus soluble des sels de cétyl-anil peut néanmoins le précipiter complétement par l'addition à sa solution alcoolique.

Le *nitrate* cristallise en aiguilles brillantes; lorsqu'on éva solution alcoolique, elle noircit aisément.

L'*oxalate* forme des aiguilles incolores, confuses et feutr

§ 1453. *Dicétyl-aniline*[1], $C^{76}H^{71}N = N(C^{32}H^{33})(C^{32}H^{33})$. soumet à l'action d'une température d'environ 110° un d'atomes égaux de cétyl-aniline et d'iodure de cétyle; la s'accomplit aisément, et il se produit du chlorhydrate de aniline qui cristallise par le refroidissement. Après avoir sel avec un peu d'alcool chaud, pour enlever une matière gère qui le colore, on le décompose complétement par une alcoolique et bouillante de potasse caustique; on fait bouill de l'alcool l'alcali mis en liberté, on le transforme en chorh et on fait cristalliser le chlorhydrate dans l'alcool jusqu'à soit entièrement blanc.

La dicétyl-aniline ressemble à la cétyl-aniline; toutefois plus fusible, et la matière fondue ne se concrète plus qu lentement, à moins qu'on ne la soumette à l'action du froid est peu soluble dans l'alcool, même bouillant; elle s'y dépo la forme de mamelons cristallins.

Le *chlorhydrate* est grenu.

Le *chloroplatinate*, $C^{76}H^{71}N,HCl,PtCl^2$, s'obtient, avec chlorure de platine et une solution alcoolique de chlorhydr dicétyl-aniline, sous la forme d'un précipité blanchâtre ais

[1] Faidau (1852), *loc. cit.*

soluble à chaud dans l'éther et l'alcool; sa solution alcoolique s'altère promptement.

L'*iodhydrate* se dépose, dans une solution alcoolique, sous la forme de mamelons cristallins.

§ 1454. Combinaisons de phényl-ammonium [1]. — L'*hydrate de triéthylphényl-ammonium*, $C^{24}H^{21}NO^2$, $= N(C^{12}H^5)(C^4H^5)^3O,HO$, donne une solution amère et alcaline qui, évaporée et soumise à distillation, produit de l'eau, du gaz oléfiant, et de la diéthyl-aniline :

$$\underset{\text{Hyd. de triéthylphén.}}{C^{24}H^{21}NO^2} = 2\,HO + \underset{\text{Gaz oléf.}}{C^4H^4} + \underset{\text{Diéthyl-anil.}}{C^{20}H^{15}N}.$$

Il s'obtient lorsqu'on met l'iodure de triéthylphényl-ammonium en digestion avec de l'eau et de l'oxyde d'argent.

Le *chlorure* cristallise assez facilement.

Le *chloroplatinate*, $C^{24}H^{20}NCl,PtCl^2$, constitue un précipité jaune clair et amorphe à peine soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

L'*iodure* s'obtient en chauffant, pendant douze heures au bain-marie, dans un tube scellé à la lampe, un mélange de diéthyl-aniline et d'iodure d'éthyle; il se prend ainsi une masse cristalline dont on enlève, par la distillation, l'excédant d'iodure d'éthyle ou de diéthyl-aniline.

Le *sulfate*, le *nitrate* et l'*oxalate* cristallisent assez facilement.

§ 1454[a]. L'*hydrate de méthyléthylamylphényl-ammonium*, $C^{28}H^{25}NO^2 = N(C^{12}H^5)(C^2H^3)(C^4H^5)(C^{10}H^{11})O,HO$, s'obtient par le même procédé que la base précédente. Il se décompose par la distillation en eau, gaz oléfiant et méthylamyl-aniline :

$$\underset{\text{Hyd. de méthyléth.}}{C^{28}H^{25}NO^2} = 2\,HO + \underset{\text{Gaz oléf.}}{C^4H^4} + \underset{\text{Méthylamyl-aniline.}}{C^{24}H^{19}N}.$$

Le *chloroplatinate*, $C^{28}H^{24}NCl,PtCl^2$, est un précipité clair, non cristallin.

L'*iodure* se produit lorsqu'on chauffe au bain-marie, dans un tube scellé à la lampe, un mélange d'éthylamyl-aniline et d'iodure de méthyle. C'est un sel cristallisé, soluble dans l'eau.

[1] Hofmann (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 11.

Carbonate de phényle.

§ 1455. L'*acide salicylique* peut être considéré comme le c
nate de phényle et d'hydrogène.

Voy. § 1572. Groupe salicylique.

Cyanure de phényle.

Syn. : benzonitrile.

Composition : $C^{14}H^5N = C^{12}H^5, Cy$.

§ 1455[a]. Nous avons déjà décrit ce composé (§ 206) en
occupant des éthers cyanhydriques. Les faits suivants sont c
à ajouter à cette description.

Le cyanure de phényle se produit aussi lorsqu'on chauffe l
zamide avec une quantité équivalente d'acide benzoïque anh
on a en effet :

$$C^{14}H^7NO^2 + C^{28}H^{10}O^6 = 2\,C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^5N.$$

Benzamide. Ac. benz. anhydre. Ac. benz. hydraté. Cyan. de phén

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une so
alcoolique de cyanure de phényle legèrement ammoniacal
obtient de la benzamide sulfurée (§ 1561) :

$$C^{14}H^5N + 2\,HS = C^{14}H^7NS^2.$$

Cyan. de phényle. Benzamide sulfurée.

L'acide nitrique fumant convertit le cyanure de phényle e
nure de nitrophényle.

Chauffé avec du potassium, le cyanure de phényle donne d
nure de potassium entre autres produits.

Dérivés nitriques du cyanure de phényle.

§ 1455[b]. *Cyanure de nitrophényle*, ou nitrobenzonitrile[1],
$N^2O^4 = C^{12}H^4(NO^4), Cy$. — Lorsqu'on chauffe doucement l
nure de phényle avec de l'acide nitrique fumant, et qu'ens
étend d'eau la solution, il se précipite un corps solide, qui co
le cyanure de nitrophényle.

Ce corps se dissout en quantité notable dans l'eau boui

[1] Gerland, *Handwoerterb. der Chemie v. Liebig, Poggend. u Woehler*; s
p. 514.

et s'y dépose, par le refroidissement, à l'état de petites aiguilles incolores et soyeuses. Il se dissout également dans les acides; l'eau l'en reprécipite. Soumis à l'action de la chaleur, il exhale une vapeur qui excite la toux, et laisse un résidu de charbon.

Par l'ébullition avec les acides ou avec les alcalis concentrés, il se transforme en nitrobenzoate de potasse, avec dégagement d'ammoniaque.

II.

GROUPE QUINONIQUE.

§ 1456. On a réuni sous ce titre l'*acide quinique* et les produits de sa métamorphose :

Acide quinique.		$C^{28}H^{22}O^{22}$,
Quinone.		$C^{12}H^{4}O^{4}$,
Hydroquinone.		$C^{12}H^{6}O^{4}$,
Acide quinonique.		$C^{12}H^{4}O^{8}$,
Amides quinoniques	Quinonamide. . .	$C^{12}H^{6}N^{2}O^{4}$
	Ac. quinonamiq. .	$C^{12}H^{5}NO^{6}$.

Plusieurs d'entre les composés précédents (notamment la quinone perchlorée, § 1461) se produisent aussi par la métamorphose de l'hydrate de phényle, de l'azoture de phényle, des composés salicyliques, des composés indigotiques, etc.

La quinone représente probablement un hydrure biatomique, c'est-à-dire un hydrure dérivant de deux molécules d'hydrogène (composée chacune de deux atomes) et correspondant à un acide bibasique. Dans cette hypothèse le groupement $C^{12}H^{2}O^{4}$ (qu'on pourrait appeler *quinoïle*) serait l'équivalent de H^{2} :

$$\text{Quinone. . . . . } \left.\begin{matrix} C^{12}H^{2}O^{4} \\ H \end{matrix}\right\} \text{équivalent de } \left\{\begin{matrix} H^{2} \\ H^{2} \end{matrix}\right.$$

L'acide quinonique serait, d'après cela, l'hydrate de quinoïle, et correspondrait, en qualité d'acide bibasique, à deux molécules d'eau ($H^{2}O^{2}$ chacune), les amides quinoniques seraient les azotures de quinoïle, etc.

ACIDE QUINIQUE.

[illegible] $C^{28}H^{20}O^{20} + 2\,aq. = C^{28}H^{20}O^{20}, 2\,HO + 2$ [illegible]

[illegible] se rencontre dans différents quinquin[illegible] [illegible] avec la chaux, la quinine ou la cinchonine. [illegible] [illegible] première fois en 1790, par Hofmann, phar[illegible] [illegible] à l'isoler du sel calcaire des quinquinas, [illegible] et d'autres chimistes. Vauquelin[2], sans [illegible] du travail d'Hofmann, l'isola à son tour en [illegible] et Plisson[3], Baup[4], Liebig[5] et Woskresensk[illegible] [illegible] et les sels de l'acide quinique.

[illegible] manière on extrait l'acide quinique du [illegible] cette écorce par l'eau froide, on mélang[illegible] [illegible] très petite quantité d'hydrate de chaux, afin [illegible] [illegible] végétales, qu'on recueille à part sur un [illegible] partie des bases reste dans l'écorce, il f[illegible] [illegible] résidu. Ensuite on ajoute à la lique[illegible] [illegible] grande quantité d'hydrate de chaux, qui préci[illegible] [illegible] d'un sous-sel. La liqueur se décolor[illegible] [illegible] et retient en dissolution le quinate de [illegible] [illegible] au bout de quelques jours après le refroidiss[illegible] [illegible] évaporée à consistance de sirop. Lorsqu'il ne [illegible] [illegible] on lave les cristaux à l'eau froide, on les [illegible] [illegible] et, après avoir décoloré la solution par le [illegible] [illegible] jusqu'à cristallisation : le quinate de ch[illegible] [illegible] l'état incolore.

[illegible] prescrivent de faire bouillir l'extr[illegible] [illegible] avec de la magnésie caustique, en aj[illegible] [illegible] que la liqueur soit presque incolore ; on l'é[illegible] [illegible] et on la laisse reposer pendant qu[illegible] [illegible] des cristaux grenus, qu'on traite par l'[illegible]

[illegible] II, 314.

[illegible] XIX, 16[illegible].

[illegible] XIII, 268, et XV, 399 ; ce dernier [illegible]

[illegible] XII, 325.

[illegible]

[illegible] XV, 316.

qui laisse, à l'état insoluble, du quinate de magnésie presque incolore. On dissout ce sel dans l'eau, on précipite la magnésie par la chaux, dont on enlève l'excès par un courant d'acide carbonique, et l'on évapore la liqueur, pour faire cristalliser le sel de chaux.

Dans la préparation de la quinine et de la cinchonine, on traite l'écorce de quinquina par l'acide sulfurique très-étendu, et l'on précipite les bases par l'hydrate de chaux; le quinate de chaux reste alors en dissolution dans la liqueur. On filtre celle-ci, on l'évapore et on la dessèche au bain-marie; on la traite par l'alcool, pour enlever les parties solubles dans ce liquide; on reprend le résidu par l'eau, et l'on décolore la dissolution aqueuse en la mettant en digestion avec du charbon animal; le quinate de chaux cristallise par la concentration de la liqueur. (Voy. aussi plus loin : *Quinate de chaux*).

La séparation de l'acide quinique d'avec la chaux peut s'effectuer par l'acide oxalique, ou par le sous-acétate de plomb. Si l'on emploie l'acide oxalique, il ne faut pas dépasser les proportions atomiques; toutefois, comme le quinate de chaux renferme ordinairement un peu de quinate de potasse, l'acide quinique ainsi préparé peut contenir de l'acide oxalique aussi bien que de la potasse. Il vaut donc mieux précipiter le quinate de chaux par une solution de sous-acétate de plomb. On lave le précipité de sous-quinate de plomb, et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On filtre la solution acide, on l'évapore avec soin à une douce chaleur et on achève de la concentrer par l'évaporation spontanée; malgré toutes ces précautions, l'acide jaunit. Il se prend enfin en cristaux; on sépare ces cristaux de l'eau-mère, on les redissout dans une très-petite quantité d'eau bouillante, et on abandonne la liqueur dans un appareil dessiccateur; elle donne alors des cristaux incolores.

L'acide quinique cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, ∞ P. oP, avec les faces n P ∞ et [n P ∞] subordonnées; quelquefois oP domine assez pour donner aux cristaux l'aspect de tables; inclinaison de ∞ P : ∞ P = 146°48′, de ∞ P : oP = 125°,45′. Il a une saveur forte, franchement acide. Il fond à + 155° en un liquide clair, qui se transforme, par la dessiccation, en une masse amorphe et transparente; exposée à l'air humide, celle-ci devient molle et poisseuse sans cependant tomber en déliquescence. Il se dissout lentement dans 2 ½ parties d'eau froide, et dans beaucoup

moins d'eau bouillante. La solution peut être évaporée sans que l'acide jaunisse, s'il est parfaitement pur. Il est très-peu soluble dans l'alcool de 0,94, tandis qu'il se dissout très-bien dans l'alcool ordinaire. Il ne se dissout presque pas dans l'éther froid.

Les cristaux d'acide quinique renferment de l'eau de cristallisation. Ils ne perdent rien de leur poids à 100°, mais à 155°, ils dégagent, en fondant, 5 p. c. = 2 atomes d'eau (Woskresensky). L'acide supporte ensuite une chaleur de 240° sans noircir.

Lorsqu'on soumet l'acide quinique à la distillation sèche, il fond et commence à brunir à 280° environ, en se mettant à bouillir; il se dégage ainsi de l'eau, ainsi qu'un gaz brûlant avec une flamme bleue pâle. Si l'on chauffe davantage, on voit se sublimer des cristaux jaunâtres qui fondent peu à peu et distillent sous la forme d'un liquide huileux. Celui-ci se prend, par le refroidissement, en une masse grenue, très-fusible, composée d'acide benzoïque, d'acide phénique, d'hydrure de salicyle, de benzine, d'hydroquinone (§ 1463), et d'une matière goudronneuse indéterminée. Le résidu est noir et boursouflé (Woehler).

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide quinique avec dégagement de gaz; lorsqu'on chauffe le mélange, il se développe de l'acide sulfureux, et la liqueur devient d'un vert pré; puis la masse brunit en s'épaississant.

L'acide nitrique convertit l'acide quinique en acide oxalique et, à ce qu'il paraît, en un autre acide dont la nature n'a pas été déterminée.

Un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique attaque à chaud l'acide quinique, en donnant de la quinone (§ 1460) qui se volatilise. On peut mettre à profit cette réaction pour déterminer approximativement la quantité d'acide quinique contenue dans les quinquinas (Voy. § 1458).

Lorsqu'on chauffe l'acide quinique avec un mélange de peroxyde de manganèse, d'acide sulfurique et de sel marin, on obtient des dérivés chlorés de la quinone.

Dérivés métalliques de l'acide quinique. Quinates.

§ 1458. D'après la composition que nous avons adoptée, l'acide quinique est bibasique[1], et ses sels neutres se représentent, à l'état sec, par la formule :

$$C^{28}H^{20}M^{2}O^{22} = C^{28}H^{20}O^{20}, 2\,MO.$$

Les quinates sont pour la plupart solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool anhydre. Les dissolutions cristallisent par l'évaporation spontanée, et se dessèchent, par la chaleur, en masses gommeuses qui reprennent l'aspect salin lorsqu'on y ajoute un peu d'eau. On ne connaît pas de quinates acides.

On reconnaît aisément les quinates à la formation caractéristique de la quinone : il suffit pour cela de distiller une petite quantité d'un quinate avec du peroxyde de manganèse en poudre fine, et un peu d'acide sulfurique concentré; la quinone s'annonce aussitôt par son odeur irritante, et se condense sur les parties froides sous la forme d'un sublimé jaune et cristallin. Cette réaction est si sensible, suivant M. Stenhouse[2], qu'elle permet de découvrir l'acide quinique dans 8 grammes de quinquina : on fait bouillir cette écorce avec du lait de chaux, on réduit par l'évaporation la liqueur alcaline filtrée, et on la traite, dans une petite capsule, par l'acide sulfurique et la manganèse : immédiatement l'odeur de la quinone accuse la présence de l'acide quinique.

§ 1459. *Quinate d'ammoniaque.* — Il est déliquescent, et perd, par l'évaporation, une partie de son ammoniaque.

Quinate de potasse. — Il est amer et déliquescent.

Quinate de soude. — Il cristallise en prismes hexagones, renfermant 14,5 p. c. d'eau de cristallisation. Il se dissout dans la moitié de son poids d'eau à 15°.

Quinate de baryte, $C^{28}H^{20}Ba^{2}O^{22} + 12$ aq. — Il suffit de mettre en contact une solution d'acide quinique avec du carbonate de baryte pour avoir ce sel parfaitement neutre. M. Baup l'a obtenu sous la forme de dodécaèdres, formés par la réunion de deux

[1] L'analyse des quinates aurait besoin d'être reprise, car le sel d'argent cristallisé renferme 2 at. d'eau, d'après la formule adoptée, et l'on n'a pas déterminé par l'expérience si cette eau peut être expulsée. La composition du sous-quinate de plomb est aussi singulière. M. Woskresensky n'a analysé d'une manière complète que les sels d'argent et les sous-sels de plomb et de cuivre; j'ai calculé la composition des autres sels d'après les dosages de M. Baup.

[2] STENHOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIV, 100.

pyramides aiguës. Il est très-soluble dans l'eau, mais très-peu soluble dans l'alcool de 0,83. Il renferme 17,4 p. c. d'eau de cristallisation.

Quinate de strontiane, $C^{28}H^{20}Sr^{2}O^{22} + 20$ aq. — Il cristallise en tables qui paraissent être isomorphes avec les cristaux de quinate de chaux, dont il se distingue d'ailleurs par la prompte efflorescence à laquelle il est sujet, et par l'aspect nacré qu'il prend par l'exposition à l'air. Il est aussi peu soluble que le quinate de chaux; il exige, pour se dissoudre, 2 parties d'eau à 12°, et beaucoup moins à chaud. Il renferme 27,95 p. c. d'eau = 20 atomes, dont il perd les $^{3}/_{10}$ par l'efflorescence.

Quinate de chaux, $C^{28}H^{20}CaO^{22} + 20$ aq. — Ce sel, assez abondant dans quelques espèces de quinquinas, cristallise en lames rhomboïdales d'environ 78° et 112°, qui deviennent souvent hexagonales par la troncature des deux angles aigus; ces cristaux se laissent facilement diviser en feuillets brillants. Le sel se dissout dans 6 parties d'eau à 16°; sa solubilité augmente ou diminue rapidement suivant la température; il est à peu près insoluble dans l'alcool. Il renferme, suivant M. Baup, 29,5 p. c. = 20 atomes d'eau de cristallisation, qu'il perd par la dessiccation à 100° (calcul, 30,8 p. c.); on peut le chauffer à 130° sans qu'il perde plus d'eau.

M. Baup a proposé d'extraire le quinate de chaux en grand, comme produit accessoire dans la fabrication du sulfate de quinine. On fait infuser à froid du quinquina jaune dans une quantité d'eau suffisante; après deux ou trois jours, on décante le liquide, on précipite par du lait de chaux la quinine brute, qu'on sépare; on ajoute une nouvelle quantité de lait de chaux en excès, et l'on sépare ce second dépôt comme inutile, puis on évapore. On peut, si l'on veut, saturer la liqueur avec de l'acide sulfurique avant de procéder à l'évaporation, et décanter, quand cela devient nécessaire, pour éloigner le sulfate de chaux déposé. La liqueur, évaporée jusqu'à consistance de sirop épais, se prend, au bout de quelques jours en hiver ou par un temps froid, en une masse cristalline qu'on n'a qu'à délayer avec très-peu d'eau froide et à soumettre à la presse pour en retirer un quinate de chaux, aisé à purifier par le charbon et par des cristallisations répétées. Après cette première macération du quinquina, on finit d'épuiser l'écorce par les moyens usités pour l'extraction de la quinine.

Quinate de magnésie. — Il est très-soluble et forme des excroissances cristallines, semblables à des choux-fleurs.

te d'yttria. — Sel soluble qui se dessèche en une masse
e.

te de manganèse. — Il cristallise en lamelles roses.

e de zinc. — Il forme des lamelles ou des cristaux grou-
oux-fleurs.

e de nickel. — Masse verte, gommeuse, très-soluble dans

de fer. — Le sel ferrique se présente sous la forme
se jaune rougeâtre, gommeuse, soluble dans l'eau.

s de cuivre. — Il en existe deux.

utre, $C^{20}H^{20}Cu^2O^{22}$ + 10 aq. Il se présente sous la forme
efflorescentes, d'un bleu pâle. On peut le préparer en
contact une solution d'acide quinique avec du carbo-
l'oxyde de cuivre, et en ayant soin de laisser l'acide
r sensiblement. Si, pendant l'évaporation, il se déposait
dâtre, celui-ci devrait être séparé aussitôt. Le quinate de
stallise par le refroidissement ou par l'évaporation spon-
a liqueur. On le redissout dans de l'eau contenant un
e quinique, et l'on procède à de nouvelles cristallisations
ir bien pur; enfin on le lave avec un peu d'eau froide, et
lonne quelque temps sur du papier joseph, sous une clo-
ctée.

ution de ce quinate neutre, faite à froid, se décompose
ns autre cause apparente que la faible solubilité du sous-
ui en résulte; cette décomposition partielle est accélérée
leur, et c'est pour l'éviter qu'il convient de maintenir un
s d'acide dans les solutions, lorsqu'on veut faire cristal-
l; de là aussi la difficulté de l'obtenir entièrement pur.
nate neutre de cuivre se dissout dans près de 3 p. d'eau
rature ordinaire. Il contient, selon M. Baup, 16,88 p. c.
mes d'eau, dont 4 s'en vont lorsque le sel s'effleurit.

-sel [1], $C^{20}H^{20}Cu^2O^{22}$, 2 CuO + 8 aq. — On peut le prépa-
ement, en chauffant une solution étendue d'acide quini-
un excès de carbonate ou d'oxyde de cuivre, ou par la
écomposition d'un quinate au moyen de l'acétate de cui-
nt M. Liebig, la meilleure manière de le préparer con-
soudre du quinate de baryte dans une grande quantité
le décomposer exactement par du sulfate de cuivre. On

[1] *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXII, 92.

par la chaleur, les atomes d'eau de cristallisation qui figu-
s la formule que nous avons admise.

Quinone.

Syn. : quinolle.

mposition : $C^{12}H^4O^4$.

). Ce composé se produit par l'oxydation de l'hydroquinone;
ient aussi en traitant l'acide quinique par du peroxyde de
ese et de l'acide sulfurique.

u'on chauffe l'acide quinique ou un quinate avec environ
peroxyde de manganèse et 1 p. d'acide sulfurique concen-
du de la moitié de son poids d'eau, la masse se boursoufle,
éveloppe des vapeurs épaisses qui se déposent dans le ré-
l'état d'aiguilles brillantes de quinone d'un jaune doré. On
le produit entre des doubles de papier joseph et on le
ar la sublimation :

$$^{\text{ide quiniq.}}H^{12}O^{12} + O^8 = \underset{\text{Quinone.}}{2\,C^{12}H^4O^4} + 2\,C^2O^4 + 14\,HO.$$

ps est plus pesant que l'eau; il fond à la température de
ullante en formant un liquide jaune. Au moment de se
il répand une odeur pénétrante qui excite le larmoiement.
-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool et
es solutions n'agissent pas sur les couleurs végétales. En
ıvec l'éther, il se décompose rapidement en formant
e rouge.

re sec le convertit en un composé jaune et volatil (qui-
ılorée); un mélange de chlorate de potasse et d'acide
ique le transforme rapidement en chloranile (quinone
e). L'acide sulfurique concentré le carbonise; l'acide
: étendu en précipite des flocons bruns; les acides nitri-
lorhydrique étendus le dissolvent en produisant un li-
ıe.

chlorhydrique concentré colore la quinone en brun
dissout en donnant un liquide d'abord rouge brun, puis
ce liquide renferme de l'hydroquinone chlorée (§ 1466).

ERAY (1838), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVII, 168. *Journ. f. prakt.*
, 419; XXXIV, 251. — WOEHLER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LI, 148.
Compt. rend. des trav. de Chim., 1849, p. 190.

L'acide chlorhydrique gazeux donne aussi de l'hydroquinone chlorée en agissant sur la quinone.

La quinone ne précipite pas les solutions neutres d'argent, de plomb et de cuivre; avec le sous-acétate de plomb elle donne une masse gélatineuse d'un jaune clair.

Une solution de quinone mélangée avec de l'ammoniaque ou de la potasse caustique devient d'un brun foncé et laisse, après l'évaporation, une masse noire qui se redissout dans l'eau bouillante; cette solution précipite en brun par les acides, ainsi que par les bases métalliques[1].

Exposée à l'action des substances réductrices telles que le gaz sulfureux, le protochlorure d'étain, etc., la quinone donne d'abord un corps vert (combinaison de quinone et d'hydroquinone) et finit par se convertir en hydroquinone incolore.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de quinone, elle se colore immédiatement en rouge, puis elle se trouble et dépose, en grande quantité, un corps floconneux qui forme, après la dessiccation, une masse légère, vert-olive, et d'une légère odeur de mercaptan; une autre combinaison sulfurée reste en dissolution[2].

Quand on dirige de l'hydrogène telluré dans une solution de quinone, elle dépose immediatement du tellure et renferme alors de l'hydroquinone. L'acide iodhydrique se comporte de la même manière, en donnant un dépôt d'iode.

L'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié et l'acide cyanhydrique sont sans action sur la quinone.

Dérivés chlorés de la quinone.

§ 1461. Lorsqu'on chauffe l'acide quinique avec un mélange de peroxyde de manganèse, d'acide sulfurique et de sel marin, l'action est fort énergique, et l'on obtient un sublimé jaune et cristal-

[1] Le précipité desséché ne se dissout qu'avec difficulté dans l'eau et l'alcool. M. Wesselsky y a trouvé: carbone 56,7; hydrog. 3,3—3,6. Ces nombres sont sensiblement les mêmes que ceux qu'on obtient avec la matière noire (*acide mélanique*, § 1575) qui se produit par la décomposition du salicylure de potassium au contact de l'air humide.

[2] La nature de ces combinaisons sulfurées, *sulfhydroquinone brune*, *sulfhydroquinone verte* n'est pas bien connue. Voy. Wöhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LI, 157, LXIX, 29.

n. composé de quinones plus ou moins chlorées. On sépare ces corps, en utilisant la différence de leur solubilité dans l'alcool.

Les quinones chlorées ressemblent d'autant plus à la quinone que elles renferment moins de chlore; la quinone chlorée et la quinone bichlorée cristallisent encore en prismes; la quinone trichlorée et la quinone perchlorée cristallisent en lames. Les agents réducteurs et notamment l'acide sulfureux convertissent les quinones chlorées en hydroquinones chlorées.

Quinone chlorée [1], ou chloroquinone, $C^{12}H^3ClO^4$. — On distille 1 p. de quinate de cuivre ou d'un autre quinate (25 grammes au plus) avec 4 p. d'un mélange de 3 p. de sel marin, de 2 p. de peroxyde de manganèse et de 4 p. d'acide sulfurique (étendu de 8 fois son poids d'eau). On opère dans un ballon mis en communication avec un récipient par l'intermédiaire d'un tube de verre très-long, qu'on tient entouré d'un linge mouillé pendant toute l'opération. Au commencement, le mélange se boursoufle considérablement, en dégageant de l'acide carbonique avec un peu de chlore. On maintient l'ébullition tant qu'il passe dans le récipient une huile qui se concrète par le refroidissement. Le tube intermédiaire se charge de cristaux de quinone perchlorée (chloranile). On recueille sur un filtre l'huile concrétée, on la lave à plusieurs reprises avec de l'eau froide, et, après l'avoir séchée et réduite en poudre, on la traite à froid avec de petites quantités d'alcool de 85 centièmes, tant ce que ce liquide prend encore une forte couleur jaune, et précipite par l'eau. L'alcool froid dissout la quinone chlorée et la quinone trichlorée, tandis que la plus grande partie de la quinone bichlorée (avec un peu de quinone trichlorée et perchlorée) reste sans se dissoudre. On mélange la solution alcoolique avec trois fois son volume d'eau; il se précipite ainsi des lames et des aiguilles qu'on fait dissoudre à chaud dans une petite quantité d'alcool moyennement concentré; par le refroidissement de la solution alcoolique, les larges lames de quinone trichlorée se déposent les premières; quand on voit se mêler à ces cristaux des aiguilles de quinone chlorée, on filtre immédiatement, on précipite la liqueur alcoolique par l'eau, et l'on purifie par plusieurs cristallisations le précipité de quinone chlorée.

La quinone chlorée cristallise en longues aiguilles jaunes très-

[1] STENHOUSE, 1840, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 360.

solubles dans l'éther, assez solubles dans l'alcool et dans l acétique, solubles dans l'eau bouillante. Elle fond à 100° e huile jaune-foncé, d'une odeur aromatique, et d'une saveur a cante. Elle colore l'épiderme en pourpre comme les sels d'i solution aqueuse se décompose en partie par l'ébullition.

Elle se dissout aisément à froid dans l'acide sulfureux, en nant de l'hydroquinone chlorée.

Quinone bichlorée [1] ou bichloroquinone, $C^{12}H^2Cl^2O^4$. — l produit, en même temps que d'autres quinones chlorées, d traitement des quinates par un mélange d'acide sulfurique, d roxyde de manganèse, et de sel marin (Voy. p. 141). Elle titue la partie, peu soluble dans l'alcool, du produit huileu la purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool chaud.

Elle s'obtient sous la forme de cristaux brillants, jaune f composés de prismes obliques, très-bien définis, fusibles à insolubles dans l'eau. Presque insoluble dans l'alcool froid, e dissout à l'ébullition ; elle se dissout aisément dans l'éther. Le taux se dissolvent dans une lessive faible de potasse, avec une leur rouge brun ; l'acide chlorhydrique en sépare des prisme acide particulier.

L'ammoniaque la dissout en petite quantité avec une co jaune, qui passe peu à peu au rouge, et au noir brunâtre.

L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l' acétique dissolvent la quinone bichlorée surtout à chaud, déposent, par le refroidissement, à l'état critallisé.

L'acide sulfureux la transforme à l'ébullition en hydroqui bichlorée, ou en une combinaison de quinone et d'hydroqui bichlorées.

Quinone chlorée [2] ou trichloroquinone, $C^{12}HCl^3O^4$. — El produit par l'action directe du chlore sur la quinone, ainsi par l'action du mélange d'acide sulfurique, de peroxyde de ganèse, et de sel marin sur les quinates.

L'action du chlore sur la quinone est si violente au premier ment, qu'il faut avoir soin de refroidir la matière au commen ment de l'opération ; mais vers la fin on aide la réaction en ch rant la matière d'eau bouillante. Le produit se volatilise alors

[1] STAEDELER (1849), *loc. cit.*

[2] WOSKRESENSKY (1839), *Journ. f. prakt. Chem.*, XVIII, 419. — STAEDELER *cit.*

s vapeurs d'acide chlorhydrique, et se dépose sur les parties ides de l'appareil en cristaux jaunes et brillants. On purifie ux-ci par la cristallisation dans l'alcool chaud.

La quinone trichlorée se présente en petits prismes jaunes, fusibles à 160°, et se sublimant déjà à une température inférieure ; elle e colore pas l'épiderme, est entièrement insoluble dans l'eau, is-soluble dans l'éther, et soluble à chaud dans l'alcool. La asse aqueuse la colore en vert, et donne une solution brune, i dépose, par le repos, de longues aiguilles d'un sel rouge; la lution aqueuse de ce sel de potasse donne par l'acide chlorhyique des aiguilles rouges d'un acide particulier.

L'ammoniaque concentrée la colore en vert, mais peu à peu la lution devient d'un rouge brun, et, si on l'abandonne à l'évapoion spontanée, elle dépose de petits cristaux durs, d'un brun oé.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique concentrés la dissolvent s altération.

L'acide sulfureux la convertit à chaud en hydroquinone trilorée.

La solution alcoolique de la quinone trichlorée ne précipite ni ietate de plomb, ni le nitrate d'argent.

Quinone perchlorée[1], ou chloranile, $C^{12}Cl^4O^4$. — Ce corps se proit par l'action d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide lorhydrique sur les substances suivantes : la quinone, l'acide phéique, l'aniline, l'acide trichlorophénique, l'acide binitrophénique, cide picrique ou trinitrophénique, la salicine, l'hydrure de saicyle, l'acide salicylique, l'acide nitrosalicylique; l'isatine, la chloatine et la bichlorisatine. (La benzine, la binitrobenzine, l'essce d'amandes amères, les acides benzoïque et nitrobenzoïque, la lorizine, la coumarine, l'acide cinnamique n'en donnent pas.)

La meilleure manière de préparer la quinone perchlorée consiste dissoudre la salicine dans beaucoup d'eau tiède et, après y avoir ssé de l'acide chlorhydrique, à y ajouter par petites portions du lorate de potasse solide, en chauffant doucement le mélange. L'adition de ce sel produit chaque fois une réaction très-vive. On voit usi se former une huile rouge jaunâtre et pesante qui se concrète r le refroidissement. On attend que le mélange soit refroidi, on

[1] Erdmann (1849), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIII, 273 et 279. — Hofmann, *Ann. r Chem. u. Pharm.*, LII, 55.

le jette sur un filtre, et, après avoir lavé la matière insoluble, fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

On peut faire la même préparation avec l'acide phéniq quinone ou l'isatine.

La quinone trichlorée se présente sous la forme de paillettes pâle, d'un éclat métallique et nacré. Elle se sublime complét sans fondre et sans laisser de résidu quand on la chauffe d ment; mais si on la chauffe brusquement, elle fond et se dé pose en partie. Elle est insoluble dans l'eau et ne se dissout pr pas dans l'alcool froid; mais elle se dissout dans l'alcool bou avec une couleur jaune-pâle, et cristallise, par le refroidisse en paillettes d'un éclat irisé qui ressemblent à l'iodure de p L'éther la dissout un peu mieux que l'alcool.

L'acide nitrique est sans action sur la quinone perchlorée, à la température de l'ébullition; l'acide sulfurique et l'acide hydrique sont dans le même cas.

L'acide sulfureux convertit la quinone perchlorée en hyd none perchlorée.

A chaud, la quinone perchlorée se dissout aisément dans l tasse diluée, en donnant un liquide pourpre qui dépose, par froidissement, des paillettes de bichloroquinonate de potasse se dissout aisément dans une solution de monosulfure de sium, en donnant un liquide jaune, qui se colore rapidem contact de l'air en devenant brun et finalement noir, et en dé une poudre noire et grenue. Lorsqu'on traite par de l'acide hydrique la solution jaune de la quinone perchlorée dans l fure de potassium, immédiatement après l'avoir préparée, il pare un précipité blanc jaunâtre. Celui-ci est soluble dans l' et l'éther, ainsi que dans la potasse caustique.

Lorsqu'on chauffe la quinone perchlorée avec de l'ammo aqueuse, elle se convertit en bichloroquinonamate d'ammon Chauffée doucement avec de l'alcool ammoniacal, on obti même sel, ainsi que de la bichloroquinonamide.

Dérivés ammoniacaux de la quinone.

§ 1462. Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans un tube de verre rempli de quinone, la matière prend peu une couleur verdâtre; il s'élimine de l'eau, et, au bo quelques instants, on obtient une belle masse cristalline d'un

émeraude (*quinonamide*[1]). Ce produit, dissous dans l'eau, se décompose promptement et donne une solution presque noire.

Il renferme peut-être $C^{12}H^5NO^2 + aq.$, d'après l'équation :

$$C^{12}H^4O^4 + NH^3 = C^{12}H^5NO^2 + 2\ HO.$$

Il a donné à l'analyse :

	Woskresensky.		Calcul.
Carbone.	63,17	62,95	62,1
Hydrogène. . . .	4,70	4,96	5,1

HYDROQUINONE.

Syn. : hydroquinone incolore, pyroquinol

Composition : $C^{12}H^6O^4$.

§ 1463. Ce corps[2] forme le produit principal de la distillation sèche de l'acide quinique. Il prend également naissance par l'action des corps réducteurs (protochlorure d'étain, acide sulfureux) sur la quinone.

Lorsqu'on distille l'acide quinique à une douce chaleur, on obtient une partie solide et une partie liquide, renfermant de l'acide benzoïque $C^{14}H^6O^4$, de l'hydrure de salicyle $C^{14}H^6O^4$, de l'acide phénique $C^{12}H^6O^2$, de la benzine $C^{12}H^6$, et de l'hydroquinone $C^{12}H^6O^4$. Les équations suivantes rendent compte de la formation de ces produits :

$$\underset{\text{Ac. quiniq.}}{C^{26}H^{22}O^{22}} = \underset{\text{Ac. phéniq.}}{2\ C^{12}H^6O^2} + 2\ C^2O^4 + 10\ HO.$$

$$C^{26}H^{22}O^{22} = \underset{\text{Hydroquinone}}{C^{12}H^6O^4} + \underset{\substack{\text{Ac. benzoiq.,}\\ \text{ou hyd. de salic.}}}{C^{14}H^6O^4} + C^2O^4 + 10\ HO.$$

$$C^{14}H^6O^4 = C^2O^4 + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6}.$$

On sépare ces produits de la manière suivante : on dissout la masse dans une petite quantité d'eau chaude, et on enlève, à l'aide du filtre, la matière goudronneuse qui s'en sépare; la solution dépose, par le refroidissement, des cristaux d'acide benzoïque; le liquide filtré est ensuite soumis à la distillation tant qu'il passe une matière huileuse; l'huile condensée est mélangée avec de la potasse, qui la dissout presque tout entière, puis on distille le mé-

[1] WOSKRESENSKY (1845), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIV., 251.
[2] WOEHLER (1844), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLV, 354; LI, 150.

lange tant que l'eau qui passe est rendue laiteuse par de la ben
La solution potassique est alors brune; on la sature par de l'a
sulfurique étendu, et on distille; de cette manière, il passe d
cide phénique et de l'hydrure de salicyle. Enfin le liquide b
dont ces substances huileuses ont été séparées, donne, par la
centration, de nouvelles quantités d'acide benzoïque, et enfi
l'hydroquinone qu'on purifie par la cristallisation.

Le procédé le plus simple pour préparer l'hydroquinone co
à faire passer du gaz sulfureux dans un mélange d'eau et de
none, jusqu'à ce que ce dernier soit dissous, et à évaporer l
lution à cristallisation. L'acide sulfurique qui se produit dans
réaction n'agit pas sur les eaux-mères, et n'attaque pas les cri
à une chaleur modérée.

L'hydroquinone cristallise en prismes hexagones à faces termi
obliques, incolores, et fort solubles dans l'eau, l'alcool et l'é
Elle est sans odeur, et d'une saveur douceâtre. Elle est trè
sible, et cristallise par le refroidissement; elle se sublime en l
brillantes, semblables à l'acide benzoïque. Chauffée brusque
au-dessus de son point de fusion, elle se décompose en parti
donnant de la quinone et une combinaison verte de quino
d'hydroquinone.

L'hydroquinone se distingue surtout par la manière dont el
comporte avec les substances oxygénantes. Lorsqu'on mélan
solution avec du perchlorure de fer, elle acquiert immédiate
une teinte rouge noirâtre et se remplit en peu d'instants d'aig
vertes magnifiques, douées d'un éclat métallique. Le chlore
cide nitrique, le nitrate d'argent et le chromate de potasse
sent d'une manière semblable; le sel d'argent dépose en m
temps du métal, et le chromate dépose de l'oxyde de chrome
Ces cristaux verts sont la combinaison, déjà mentionnée, de
none et d'hydroquinone $C^{12}H^{6}O^{4}$, $C^{12}H^{6}O^{4}$.

La solution aqueuse de l'hydroquinone colore en jaune l'ac
de cuivre, et en précipite, à chaud, du protoxyde de cuivre
même temps qu'il se volatilise de la quinone.

L'ammoniaque lui communique une teinte rouge brun, et d
par l'évaporation une matière brune ulmique. La potasse se
porte d'une manière semblable.

L'hydroquinone se dissout dans une solution chaude et mo
nement concentrée d'*acétate de plomb*, et donne, par le refroid

les prismes obliques renfermant $C^{12}H^6O^4$, 2 $C^4H^3PbO^4$ + 3
s cristaux perdent sur l'acide sulfurique 5,23 p. c. d'eau
le 3 atomes).

64. *Sulfhydrates d'hydroquinone*[1]. — On a décrit deux com-
ns d'hydrogène sulfuré et d'hydroquinone.

$C^{12}H^6O^4$, 2 HS. On l'obtient sous la forme de prismes inco-
très-allongés, en dirigeant de l'hydrogène sulfuré dans une
n d'hydroquinone, saturée et maintenue à 40°.

$C^{12}H^6O^4$, 2 HS. Lorsqu'on fait passer le gaz sulfhydrique
ne solution froide et saturée d'hydroquinone, il se produit
ts cristaux brillants qui se redissolvent à chaud si l'on con-
e courant de gaz, et s'obtiennent, par un refroidissement
ous la forme de rhomboèdres incolores et très-réguliers. A
ec, ces cristaux se conservent sans altération, mais l'eau en
l'hydrogène sulfuré, et, si l'on fait bouillir la solution, elle
re de l'hydroquinone.

65. *Combinaison d'hydroquinone et de quinone*[2], dite hydro-
e verte, $C^{12}H^6O^4$, $C^{12}H^4O^4$. — Lorsqu'on mélange une dis-
n d'hydroquinone avec une dissolution de quinone, il se
te des cristaux verts d'une combinaison des deux corps.
mêmes cristaux verts s'obtiennent en traitant l'hydroquinone
chlore aqueux, le chlorure ferrique, l'acide nitrique, le ni-
l'argent ou le chromate de potasse. Si l'on emploie le sel
nt, il se dépose en même temps de l'argent métallique; avec
omate, il se produit un dépôt d'oxyde de chrome vert.
uinone fournit la même combinaison si l'on mélange sa so-
saturée avec du gaz sulfureux, en ayant soin de ne pas
e celui-ci en excès, afin d'éviter la transformation de toute
one en hydroquinone incolore.
ombinaison de quinone et d'hydroquinone se produit aussi
on mélange une solution de quinone avec du protochlorure
. Elle se forme également si l'on y place des cristaux de pro-
te de fer, ou du zinc métallique après l'avoir aiguisée avec
de sulfurique, ou enfin si l'on y fait passer un courant gal
e.
omposé est un des plus beaux corps de la chimie organique;
es fois qu'il se forme dans un liquide, il s'obtient à l'état

[1] [illegible] 1849. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 294.
[2] [illegible] *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLV, 354; LI, 152.

lange tant que l'eau qui passe est rendue laiteuse par de la benzine. La solution potassique est alors brune; on la sature par de l'acide sulfurique étendu, et on distille; de cette manière, il passe de l'acide phénique et de l'hydrure de salicyle. Enfin le liquide brun, dont ces substances huileuses ont été séparées, donne, par la concentration, de nouvelles quantités d'acide benzoïque, et enfin de l'hydroquinone qu'on purifie par la cristallisation.

Le procédé le plus simple pour préparer l'hydroquinone consiste à faire passer du gaz sulfureux dans un mélange d'eau et de quinone, jusqu'à ce que ce dernier soit dissous, et à évaporer la solution à cristallisation. L'acide sulfurique qui se produit dans cette réaction n'agit pas sur les eaux-mères, et n'attaque pas les cristaux à une chaleur modérée.

L'hydroquinone cristallise en prismes hexagones à faces terminales obliques, incolores, et fort solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est sans odeur, et d'une saveur douceâtre. Elle est très-fusible, et cristallise par le refroidissement; elle se sublime en lames brillantes, semblables à l'acide benzoïque. Chauffée brusquement au-dessus de son point de fusion, elle se décompose en partie, en donnant de la quinone et une combinaison verte de quinone et d'hydroquinone.

L'hydroquinone se distingue surtout par la manière dont elle se comporte avec les substances oxygénantes. Lorsqu'on mélange sa solution avec du perchlorure de fer, elle acquiert immédiatement une teinte rouge noirâtre et se remplit en peu d'instants d'aiguilles vertes magnifiques, douées d'un éclat métallique. Le chlore, l'acide nitrique, le nitrate d'argent et le chromate de potasse agissent d'une manière semblable; le sel d'argent dépose en même temps du métal, et le chromate dépose de l'oxyde de chrome vert. Ces cristaux verts sont la combinaison, déjà mentionnée, de quinone et d'hydroquinone $C^{12}H^4O^4$, $C^{12}H^6O^4$.

La solution aqueuse de l'hydroquinone colore en jaune l'acétate de cuivre, et en précipite, à chaud, du protoxyde de cuivre, en même temps qu'il se volatilise de la quinone.

L'ammoniaque lui communique une teinte rouge brun, et donne par l'évaporation une matière brune ulmique. La potasse se comporte d'une manière semblable.

L'hydroquinone se dissout dans une solution chaude et moyennement concentrée d'*acétate de plomb*, et donne, par le refroidisse-

nent, des prismes obliques renfermant $C^{12}H^6O^4$, 2 $C^4H^3PbO^4$ + 3 aq. Ces cristaux perdent sur l'acide sulfurique 5,23 p. c. d'eau (près de 3 atomes).

§ 1464. *Sulfhydrates d'hydroquinone*[1]. — On a décrit deux combinaisons d'hydrogène sulfuré et d'hydroquinone.

α. 4 $C^{12}H^6O^4$, 2 HS. On l'obtient sous la forme de prismes incolores, très-allongés, en dirigeant de l'hydrogène sulfuré dans une solution d'hydroquinone, saturée et maintenue à 40°.

β. 3 $C^{12}H^6O^4$, 2 HS. Lorsqu'on fait passer le gaz sulfhydrique dans une solution froide et saturée d'hydroquinone, il se produit de petits cristaux brillants qui se redissolvent à chaud si l'on continue le courant de gaz, et s'obtiennent, par un refroidissement lent, sous la forme de rhomboèdres incolores et très-réguliers. A l'état sec, ces cristaux se conservent sans altération, mais l'eau en dégage l'hydrogène sulfuré, et, si l'on fait bouillir la solution, elle régénère de l'hydroquinone.

§ 1465. *Combinaison d'hydroquinone et de quinone*[2], dite hydroquinone verte, $C^{12}H^6O^4$, $C^{12}H^4O^4$. — Lorsqu'on mélange une dissolution d'hydroquinone avec une dissolution de quinone, il se précipite des cristaux verts d'une combinaison des deux corps.

Les mêmes cristaux verts s'obtiennent en traitant l'hydroquinone par le chlore aqueux, le chlorure ferrique, l'acide nitrique, le nitrate d'argent ou le chromate de potasse. Si l'on emploie le sel d'argent, il se dépose en même temps de l'argent métallique; avec le chromate, il se produit un dépôt d'oxyde de chrome vert.

La quinone fournit la même combinaison si l'on mélange sa solution saturée avec du gaz sulfureux, en ayant soin de ne pas prendre celui-ci en excès, afin d'éviter la transformation de toute la quinone en hydroquinone incolore.

La combinaison de quinone et d'hydroquinone se produit aussi quand on mélange une solution de quinone avec du protochlorure d'étain. Elle se forme également si l'on y place des cristaux de protosulfate de fer, ou du zinc métallique après l'avoir aiguisée avec de l'acide sulfurique, ou enfin si l'on y fait passer un courant galvanique.

Ce composé est un des plus beaux corps de la chimie organique; toutes les fois qu'il se forme dans un liquide, il s'obtient à l'état

[1] Woehler (1849), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 294.
Wöhler (1843), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLV, 354; LI, 152

cristallisé. Il constitue des cristaux verts, minces et très-longs ressemblent beaucoup à la murexide (§ 292), ma sont em plus beaux et plus brillants; on en peut comparer l'éclat à c des escarbots dorés ou des plumes de colibri. Il a e saveur styptique, fond très-aisément en partie en se vola sant, en pe en dégageant de la quinone qui se sublime en cristaux jaunes.

Il est peu soluble dans l'eau froide; à chaud, il s'y dissou grande quantité. Par l'ébullition de la solution, il se développ la quinone, et la liqueur brune retient de l'hydroquinone, a qu'une matière goudronneuse provenant d'une décomposi secondaire. Il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther avec couleur jaune; il se dissout dans l'ammoniaque avec une te vert foncé qui brunit peu à peu à l'air, de manière qu'il reste, l'évaporation, une masse brune entièrement amorphe.

Sa solution alcoolique n'est pas précipitée par l'acétate plomb; le nitrate d'argent ne la précipite pas non plus, mais, l'addition de l'ammoniaque, l'argent en est immédiatement réd

L'acide sulfureux le dissout aisément, et le convertit en hyd quinone incolore.

Dérivés chlorés de l'hydroquinone.

§ 1466. Les hydroquinones chlorées s'obtiennent par l'ac des corps réducteurs sur les quinones chlorées. Elles ressemb d'autant plus à l'hydroquinone qu'elles sont moins chlorées. D aucun de ces corps, le chlore n'est accusé par le nitrate d'arge

Elles présentent le caractère d'acides faibles : en solution coolique, elles précipitent en blanc l'acétate de plomb. Une ac tion d'ammoniaque augmente le précipité.

Hydroquinone chlorée[1], $C^{12}H^5ClO^4$. — Elle se produit pa chloroquinone et l'acide sulfureux; on l'obtient aussi par l'ac de l'acide chlorhydrique sur la quinone.

La quinone prend immédiatement une couleur vert noir quand on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique concentré; pe peu elle s'y dissout et donne une dissolution brun-rouge, qui vient incolore lorsque la réaction est achevée. Après l'évaporati on obtient une masse de cristaux.

[1] Wœhler (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.* LI, 155. — Staedeler, i LXIX, 306.

L'hydroquinone chlorée forme des faisceaux de prismes incolores qui ont une odeur faible, une saveur douceâtre et brûlante, qui fondent facilement et se prennent en masse cristalline par le refroidissement. Elle se sublime en lames blanches et brillantes, mais en éprouvant une décomposition partielle, et en laissant un résidu de charbon; la même altération a lieu lorsqu'on opère la sublimation dans une atmosphère d'acide carbonique. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se liquéfie déjà quand elle vient en contact avec des vapeurs d'éther.

Lorsqu'on mélange sa dissolution aqueuse avec du nitrate d'argent, l'argent se réduit immédiatement à l'état métallique, et la dissolution répand l'odeur de la quinone. Le chlorure ferrique communique à sa dissolution une couleur rouge-brun foncé; elle se trouble ensuite et dépose des gouttes oléagineuses rouge-brun foncé, qui se convertissent, au bout de peu de temps, en prismes vert noirâtre. Avec l'ammoniaque, elle produit une dissolution bleu foncé qui ne tarde pas à passer successivement au vert, au jaune et enfin au brun-rouge.

Hydroquinone bichlorée[1], $C^{12}H^4Cl^2O^4$. — On chauffe la quinone bichlorée avec une solution concentrée d'acide sulfureux, et on lave à l'eau froide les cristaux qui se déposent par le refroidissement de la liqueur incolore.

L'hydroquinone bichlorée se présente sous la forme de beaux cristaux nacrés, fusibles à 164° environ, et commençant déjà à se sublimer vers 120°. Ils rougissent le tournesol, et possèdent une saveur mordicante. Peu solubles dans l'eau froide, ils se dissolvent aisément dans l'eau bouillante; l'alcool et l'éther les dissolvent très-facilement; il en est de même de l'acide acétique, à chaud.

L'hydroquinone bichlorée précipite en blanc la solution alcoolique de l'acétate de plomb.

Elle est peu soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant; elle se dissout à chaud dans l'acide sulfurique concentré, et y cristallise par le refroidissement. L'acide nitrique la convertit immédiatement en quinone bichlorée; la même transformation s'opère si on traite sa solution bouillante par une quantité suffisante de perchlorure de fer : mais, si l'on n'ajoute ce réactif que tant que le mélange se fonce, il se sépare de petits cristaux violets ou d'un noir verdâtre d'une combinaison d'hydroquinone et de quinone bichlorées.

[1] SCHWARTZ, 1849, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 132.

Elle se dissout dans la potasse faible; la solution est inco mais elle verdit au contact de l'air, devient ensuite rouge, e pose une poudre violette.

Elle se dissout aussi dans l'ammoniaque en donnant une tion jaune; celle-ci rougit à l'air, et donne ensuite un préci brunâtre, contenant une substance cristalline et une subst amorphe.

Hydroquinone trichlorée[1], $C^{12}H^3Cl^3O^4$. — La solution, fai chaud, de la quinone trichlorée dans une quantité suffisante cide sulfureux, dépose, par le refroidissement, de petits crist ou, par l'évaporation au bain-marie, une huile pesante qui c tallise par le refroidissement. Une partie de la matière reste en solution, et se dépose par l'évaporation de la liqueur dans le v sur l'acide sulfurique. On lave le produit à l'eau froide.

L'hydroquinone trichlorée se présente en lames ou en pris aplatis, incolores, fusibles un peu au-dessus de 130°, et se su mant en paillettes irisées. Elle a une légère odeur aromatiq une saveur épicée. Elle se dissout aisément dans l'alcool et ther; sa solution alcoolique rougit le tournesol.

Elle donne avec la potasse et l'ammoniaque des solutions i lores; celles-ci se colorent à l'air en vert, puis en rouge ou brun, et donnent ensuite, par l'acide chlorhydrique, un préci abondant. Le précipité, produit dans la solution potassique, se c pose d'un mélange de paillettes jaune clair, et de cristaux bleuâtre; la solution ammoniacale donne un précipité amorp couleur de chair.

L'hydroquinone trichlorée est en partie oxydée par l'acide trique concentré, et donne une combinaison d'hydroquinon de quinone trichlorées. La même oxydation paraît s'effectuer l'on ajoute du nitrate d'argent à la solution alcoolique de l'hydro none trichlorée; le mélange dépose de l'argent métallique, ainsi des paillettes jaunes. Le perchlorure de fer paraît aussi produir même effet.

La solution alcoolique de l'hydroquinone trichlorée préci l'acétate de plomb en blanc.

Hydroquinone perchlorée[2], $C^{12}H^2Cl^4O^4$. — On fait bouillir la q none perchlorée avec de l'acide sulfureux jusqu'à ce que le

[1] STAEDELER (1849), *Ann. der Chem. u Pharm.*, LXIX, 327.
[2] STAEDELER (1849), *ibid.*, LXIX, 321

ne change plus de nuance; on recueille sur un filtre les
ux brunâtres qu'on obtient ainsi, et, après les avoir lavés à
roide, puis séchés, on les fait dissoudre dans un mélange
l et d'éther. On redissout le dépôt cristallin dans de l'acide
e concentré et bouillant, et l'on filtre pour séparer une ma-
unâtre et gluante dont la matière est souillée.

lroquinone perchlorée forme des lames incolores et nacrées.
sans odeur ni saveur. Elle est insoluble dans l'eau, fort
dans l'alcool et l'éther; sa solution rougit le tournesol.
ise à l'action de la chaleur, elle brunit légèrement à 160°,
ortement vers 220°, se sublime ensuite rapidement, et ne
à une température plus élevée; la matière fondue devient
e par le refroidissement.

ation alcoolique précipite en blanc l'acétate de plomb.
roquinone perchlorée se dissout dans la potasse diluée et
monioque; l'acide chlorhydrique l'en reprécipite à l'état
. Sa solution dans la potasse caustique, saturée à chaud,
ar le refroidissement une grande quantité de prismes
le potasse. Ces prismes, ainsi que la solution, rougissent
nent à l'air.

l'on ajoute goutte à goutte de l'hypochlorite de soude à la
de l'hydroquinone perchlorée dans un peu d'alcool, on
es aiguilles vert foncé, solubles dans l'eau et l'alcool, et
par la calcination, de la quinone perchlorée ainsi qu'un
charbon.

ée avec de l'eau additionnée d'acide nitrique ou de chlo-
que, l'hydroquinone perchlorée se colore en jaune. Il en
me lorsqu'on ajoute à chaud du nitrate d'argent à sa solu-
l'alcool faible; il se réduit ainsi de l'argent à l'état mé-
et la liqueur filtrée dépose par le refroidissement des
rhombes de couleur jaune et composées probablement de
perchlorée, ou d'une combinaison de quinone et d'hydro-
perchlorées.

. *Dérivés chlorés de la combinaison d'hydroquinone et de*
. — Les dérivés chlorés de l'hydroquinone se combinent
dérivés chlorés de la quinone.

nbinaison monochlorée, $C^{12}H^{5}ClO^{4}$, $C^{12}H^{4}ClO^{4}$, s'obtient
nt une solution aqueuse d'hydroquinone chlorée en diges-

(1) 1849, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 307, 314, 323.

tion avec de la quinone chlorée; on peut aussi traiter l'hydro-
none chlorée par le chlorure ferrique, ou bien faire agir l'a
chlorhydrique concentré sur la quinone. Elle se présente sou
forme d'une huile qui se prend au bout de quelque temps en
masse cristalline d'un brun verdâtre. Celle-ci, étant enfermée d
un tube scellé à la lampe, se sublime sous la forme d'aiguilles
nes, déliées, qui colorent fortement la peau en pourpre. Elles
gissent le tournesol, et précipitent en blanc la solution alcoo
de l'acétate de plomb. L'acide sulfurique concentré les décolo

La *combinaison bichlorée*, $C^{12}H^4Cl^2O^4$, $C^{12}H^2Cl^2O^4$, s'obtie
mettant une solution aqueuse d'hydroquinone bichlorée e
gestion avec de la quinone bichlorée. Elle se forme aussi q
on traite l'hydroquinone bichlorée par une quantité convenabl
chlorure ferrique (un excès de chlorure ne donnerait que d
quinone bichlorée). Enfin, la même combinaison se pro
par le mélange d'une solution d'hydroquinone bichlorée dans l
cool faible avec du nitrate d'argent neutre : le liquide reste d
bord limpide, mais bientôt il se produit un miroir métallique,
suivant la concentration du mélange, il se dépose ainsi un pré
pité cristallin tantôt violet, tantôt jaune. Les cristaux ja
sont le composé anhydre; les cristaux violets renferment de l'
de cristallisation (4 aq.) qui s'en va déjà à 70°, ainsi que par le
jour du corps sur l'acide sulfurique.

La combinaison hydratée forme ordinairement de petits pris
violet foncé, groupés en étoiles, ou de longues aiguilles apla
d'un vert noir; elle se déshydrate dans l'acide sulfurique conc
tré, ainsi que par le contact d'un peu l'alcool, en devenant ja
La combinaison anhydre est jaune à froid; mais elle rougit l
qu'on la chauffe au-dessus de 110°; elle a une légère odeur, s
blable à celle de la quinone bichlorée; sa saveur est mordica
Elle fond à 120° en un liquide rouge, et donne un sublimé co
posé d'un mélange de quinone et d'hydroquinone bichlorées.

La combinaison d'hydroquinone et de quinone bichlorées
très-peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante la dissout
ment, et la dépose, par le refroidissement, soit à l'état anhyd
soit à l'état hydraté. Elle est fort soluble dans l'alcool et l'éther
solution se colore en vert par l'hypochlorite de soude.

Elle se dissout dans la potasse et dans l'ammoniaque, avec
couleur verte; la solution potassique devient rapidement rouge, m

elle n'est alors pas précipitée par l'acide chlorhydrique ; tandis que la combinaison ammoniacale, également devenue rouge, donne par cet acide un précipité couleur cochenille pâle.

L'acide acétique concentré et chaud la dissout avec une couleur rouge foncé, et la dépose, par le refroidissement, sous la forme de prismes minces d'un jaune foncé.

La *combinaison trichlorée*, $C^{12}H^2Cl^3O^4$, $C^{12}HCl^3O^4$, paraît se produire lorsqu'on fait bouillir la quinone trichlorée avec une quantité d'acide sulfureux qui ne suffise pas à la transformation complète de cette substance en hydroquinone trichlorée; on obtient ainsi un liquide brun-rouge, à la surface duquel on remarque des gouttes huileuses épaisses. Un excès d'acide sulfureux transforme ce produit en hydroquinone trichlorée.

La *combinaison perchlorée*, $C^{12}H^2Cl^4O^4$, $C^{12}Cl^4O^4$, paraît se produire avec l'hydroquinone perchlorée et le nitrate d'argent.

Acide quinonique.

Composition : $C^{12}H^4O^8 = C^{12}H^2O^6, 2\,HO$.

§ 1468. Cet acide n'a pas encore été obtenu, mais on en connaît des dérivés chlorés.

Dérivés chlorés de l'acide quinonique.

§ 1469. *Acide bichloroquinonique*, ou chloranilique[1], $C^{12}H^2Cl^2O^8 + 2$ aq. — Lorsqu'on dissout à chaud la quinone perchlorée dans une dissolution de potasse, et qu'on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique au mélange, le liquide prend une teinte rouge jaunâtre, et il s'en sépare des paillettes blanc rougeâtre, d'un éclat micacé; celles-ci, recueillies sur un filtre et vues en masse, présentent la couleur du minium.

Chauffés dans un petit tube, ces cristaux se subliment en partie sans altération; une grande partie, toutefois, brunit et se décompose. Les cristaux contiennent 2 atomes d'eau de cristallisation = 7,1 p. c. qui se dégagent à 115°.

L'acide bichloroquinonique se dissout dans l'eau en la colorant en violet; l'acide chlorhydrique ou sulfurique décolore la solution aqueuse, en en précipitant l'acide bichloroquinonique.

[1] Erdmann (1841), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXII, 281

Les *bichloroquinonates* neutres renferment 2 atomes de ba

Le *sel d'ammoniaque* neutre s'obtient à chaud avec la quin perchlorée et l'ammoniaque aqueuse; il forme des cristaux seml bles au sel de potasse.

Le *sel de potasse*, $C^{12}K^2Cl^2O^8 + 2$ aq., se sépare en crista par le refroidissement d'une solution de quinone perchlorée dan potasse caustique, d'une manière si complète que l'eau-mère c serve à peine une teinte rougeâtre ou brunâtre. On purifie le sel le faisant cristalliser dans l'eau. Les cristaux ne perdent pas d' à 100°. Chauffé sur une lame de platine, ce sel de potasse bl avec une petite dénotation, en exhalant des vapeurs pourpre se dissout dans l'eau et l'alcool avec une teinte pourpre tirant le violet; il est moins soluble dans la potasse.

Sa solution aqueuse précipite plusieurs solutions métalliques

Le *sel de baryte* s'obtient, avec le chlorure de baryum, sou forme de paillettes micacées rouge-brun, peu solubles dans l' bouillante.

Les *sels de nickel* et de *cobalt* ne sont pas précipités par le chloroquinonate de potasse.

Le *sel de cuivre* est un précipité brun verdâtre.

Le *sel de fer* est un précipité noirâtre, qu'on obtient avec le trate ferrique. Les sels ferreux ne sont pas précipités par le bich roquinonate de potasse.

Le *sel de plomb* est un précipité brun.

Le *sel d'argent*, $C^{12}Ag^2Cl^2O^8$, s'obtient en mélangeant une so tion du sel de potasse avec du nitrate d'argent; c'est un préci pulvérulent d'un brun rouge, et qui ne se dissout que fort dans l'eau avec une teinte rougeâtre.

Le *sel de mercure* est un précipité brun jaunâtre qui s'obt avec le nitrate mercureux. Le bichlorure de mercure n'est précipité par le bichloroquinonate de potasse.

Chlorure quinonique.

Composition : $C^{12}H^2O^4, Cl^2$.

§ 1469[a]. La quinone bichlorée (§ 1461) peut être consideré d'après ses réactions avec les alcalis, comme le chlorure de l cide quinonique.

La quinone perchlorée (chloranile) représente, par la mê raison, le chlorure de l'acide bichloroquinonique.

71. On connaît deux amides correspondant aux deux sels
iacaux de l'acide bichloroquinonique : l'une, la *bichloroqui-*
ide, correspond au sel d'ammoniaque neutre; l'autre, l'*acide*
oquinonamique, correspond au sel d'ammoniaque acide :

roquinonamide. $C^{12}H^4Cl^2N^2O^4 = \underset{\text{Bichloroquin. d'amm. neutre.}}{C^{12}Cl^2(NH^4)^2O^8} - 4\,HO.$

chloroquinonam. $C^{12}H^3Cl^2NO^6 = \underset{\text{Bichloroquinon. d'amm. acide.}}{C^{12}Cl^2H(NH^4)O^8} - 2\,HO.$

72. *Bichloroquinonamide*[1], ou chloranilamide, $C^{12}H^4Cl^2N^2O^4$.
and on chauffe légèrement un mélange de quinone perchlorée
anile), d'alcool et d'ammoniaque, la liqueur devient rouge-
une partie de la matière se dissout (la liqueur renferme du
roquinonate d'ammoniaque), tandis qu'une autre partie reste
forme d'un précipité brun-rouge. On lave d'abord le préci-
ec de l'alcool, puis on le fait dissoudre dans ce liquide, en y
ıt un peu de potasse, et en chauffant légèrement. Aussitôt
dissolution est opérée, on filtre, s'il est nécessaire; puis,
ıt qu'elle est encore chaude, on neutralise la potasse par un
il se forme presque immédiatement un précipité cristallin
brun qui est d'autant plus beau que l'on a employé plus
ol et que la dissolution a été plus chaude. Il ne faut cepen-
as trop chauffer, parce que la potasse détruirait le produit.

sulfurique concentré la dissout, avec une couleur violacée; l'
l'en sépare presque en totalité. L'ammoniaque ne la dissout

La potasse bouillante en développe de l'ammoniaque et la c
vertit en bichloroquinonate de potasse.

§ 1473. *Acide bichloroquinonamique*[1], chloranilam, ou a
chloranilamique, $C^{12}H^3Cl^2NO^6 + 5$ aq.— Lorsqu'on chauffe la q
none perchlorée (chloranile) avec de l'ammoniaque aqueuse, ell
dissout lentement, sans effervescence, en donnant un liquide ro
de sang foncé, qui dépose, par la concentration, des cristaux
bichloroquinonamate d'ammoniaque. Si l'on mélange la solution
turée de ce sel avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique,
prend une teinte violacée, et dépose après le refroidissement
aiguilles noir foncé, d'un bel éclat de diamant, et qui ont sou
plusieurs pouces de long; on les purifie par la cristallisation d
l'eau bouillante. C'est l'acide bichloroquinonamique; il se dis
dans l'eau en petite quantité avec une teinte violette.

Sa solution aqueuse précipite les solutions métalliques. Tr
par la potasse caustique, il dégage de l'ammoniaque et se conv
en bichloroquinonate de potasse. A froid, les acides chlorhydri
et sulfurique ne l'altèrent pas, mais par l'ébullition ils en sépa
de l'acide bichloroquinonique.

Le *sel d'ammoniaque* ou chloranilammon, $C^{12}H^2(NH^4)Cl^2NO^6$
4 aq., forme de petites aiguilles aplaties, couleur châtain et a
brillantes. Il renferme 26,6 p. d'eau qu'il dégage à 120°. Il se
sout dans l'eau, surtout à chaud, avec une couleur pourpre.
solution précipite les sels métalliques.

Le *sel de baryte* est un précipité brun clair qui se dissout à ch
avec une couleur pourpre.

Le *sel de cuivre* est un précipité brun verdâtre qu'on obt
avec l'acétate de cuivre; le sulfate de cuivre ne donne ce préci
qu'au bout de quelque temps.

Le *sel de plomb* constitue un précipité brun rouge.

Le *sel de mercure* se précipite dans le nitrate mercureux à l'
brun foncé. Le bichlorure de mercure n'est pas précipité pa
bichloroquinonamate d'ammoniaque.

Le *sel d'argent*, $C^{12}H^2AgCl^2NO^6$, s'obtient avec le nitrate d

[1] Erdmann (1841), *Journ f. prakt. Chem.*, XXII, 287. — Laurent, *Ann. de Ch
et de Phys.*, [3], III, 493. *Revue scientif.*, XIX, 141. *Compt. rend. des trav. de Ch*
1845, p. 173

gent; il forme des flocons bruns, souvent cristallins, et, à ce qu'il paraît, assez altérables.

III.

GROUPE BENZOÏQUE OU PHÉNYL-FORMIQUE.

§ 1474. Les composés du groupe benzoïque peuvent être subdivisés en deux sous-groupes, que nous appellerons le *sous-groupe benzoïque* proprement dit, et le *sous-groupe stilbique*.

Les combinaisons du premier sous-groupe représentent les types métal, oxyde, chlorure, azoture, etc., dans lesquels l'hydrogène est remplacé par le radical *benzoïle* $C^{14}H^5O^2 = Bz$, ou par des radicaux secondaires [*chlorobenzoïle*, $C^{14}H^4ClO^2$; *nitrobenzoïle*, $C^{14}H^4(NO^4)O^2$, etc.] dérivés par substitution de ce même radical.

Les principaux termes de ce sous-groupe sont :

α. Sous-groupe benzoïque.

Benzoïle. . . . . $C^{28}H^{10}O^4 = \left.\begin{matrix}Bz\\Bz\end{matrix}\right\}$,

Hydrure de benzoïle. . . . . $C^{14}H^6O^2 = \left.\begin{matrix}Bz\\H\end{matrix}\right\}$,

Acide benzoïque anhydre, ou oxyde de benzoïle. . . . . $C^{28}H^{10}O^6 = \left.\begin{matrix}BzO\\BzO\end{matrix}\right\}$,

Acide benzoïque hydraté. . . . . $C^{14}H^6O^3 = \left.\begin{matrix}BzO\\HO\end{matrix}\right\}$,

Sulfure de benzoïle. . . . . $C^{28}H^{10}O^4S^2(?) = \left.\begin{matrix}BzS\\BzS\end{matrix}\right\}$,

Chlorure de benzoïle. . . . . $C^{14}H^5O^2Cl = \left.\begin{matrix}Bz\\Cl\end{matrix}\right\}$,

Bromure de benzoïle. . . . . $C^{14}H^5O^2Br = \left.\begin{matrix}Bz\\Br\end{matrix}\right\}$,

Iodure de benzoïle. . . . . $C^{14}H^5O^2I = \left.\begin{matrix}Bz\\I\end{matrix}\right\}$,

Azoture de benzoïle et d'hydrogène, ou benzamide. . . . . $C^{14}H^7NO^2 = N\left\{\begin{matrix}Bz\\H\\H\end{matrix}\right.$,

Cyanure de benzoïle. . . . . $C^{16}H^5NO^2(?) = \left.\begin{matrix}Bz\\Cy\end{matrix}\right\}$.

Aux composés précédents se rattachent directement plusie substances qui semblent renfermer pour radical un multiple benzoïle uni à l'hydrogène, $C^{28}H^{14}O^{4} = Bz^{2}H$, radical qu'on po rait appeler *stilbyle*. Ces substances sont :

β. *Sous-groupe stilbique.*

Benzoïne, ou hydrure de stilbyle. . $C^{28}H^{14}O^{4} = \left.\begin{matrix} Bz^{2}H \\ H \end{matrix}\right\}$

Benzile[1], isomère du benzoïle. . . . $C^{28}H^{10}O^{4} = Bz^{2}$

Acide benzilique ou stilbique. . . . $C^{28}H^{12}O^{6} = \left.\begin{matrix} Br^{2}H.O \\ H\,O \end{matrix}\right\}$

Chlorure de benzile ou de stilbyle. $C^{28}H^{11}O^{4}Cl = \left.\begin{matrix} Bz^{2}H \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Les combinaisons du sous-groupe stilbique s'obtiennent to avec la benzoïne (ou hydrure de stilbyle) qui se produit elle-m par une transposition moléculaire de l'hydrure de benzoïle; s l'influence des agents d'oxydation énergiques, les composés stil ques se reconvertissent en composés benzoïques.

§ 1475. Plusieurs réactions rattachent le groupe benzoïque groupe phénique : l'acide benzoïque, par exemple, se dédouble, la baryte caustique, en acide carbonique et en hydrure de phé (benzine); la benzamide ou azoture de benzoïle et d'hydrog perd les éléments de l'eau, par les agents de déshydratation, pou convertir en cyanure de phényle (benzonitrile); la nitrobenzam ou azoture de nitrobenzoïle et d'hydrogène se transforme par l'h drogène sulfuré en phényl-urée (§ 237), etc. Il existe donc e le groupe phénique et le groupe benzoïque les mêmes relati qu'entre le groupe méthylique et le groupe acétique : si l'a acétique représente de l'acide méthyl-formique, c'est-à-dire de cide formique dont l'hydrogène non-basique est remplacé par méthyle, il faut de même considérer l'acide benzoïque comme l'acide phényl-formique :

Acide formique. . . . . $C^{2}H^{2}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{2}HO^{2}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

Acide acétique ou méthyl-formique. . . . . $C^{4}H^{4}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{2}(C^{2}H^{3})O^{2}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

[1] Le benzile est à l'acide benzilique ce que le gaz oléfiant est à l'alcool.

Acide benzoïque ou phényl-
formique. . . . . $C^{14}H^6O^4 = C^2(C^{12}H^5)O^2.O \left.\begin{matrix} \\ H\ O \end{matrix}\right\}$.

Quant au groupe quinonique, les composés benzoïques s'y rattachent en ce sens qu'on trouve de l'acide benzoïque parmi les produits de distillation de l'acide quinique. On n'obtient pas, d'ailleurs, de composés quinoniques par le traitement des combinaisons benzoïques sous l'influence des différents agents chimiques.

α. Sous-groupe benzoïque.

Benzoile.

Composition : $C^{28}H^{10}O^4 = C^{14}H^5O^2, C^{14}H^5O^2$.

§ 1476. Ce corps n'a pas encore été obtenu. On avait pris pour lui la substance cristalline qui se produit par la distillation sèche du benzoate de cuivre. (Voy. § 1522, *Benzoate de phényle.*)

Hydrure de benzoile.

Syn. : essence d'amandes amères, benzoïlol.

Composition : $C^{14}H^6O^2 = C^{14}H^5O^2,H$.

§ 1477. Ce corps se produit par la métamorphose de plusieurs composés de la série benzoïque : on l'obtient en oxydant l'amygdaline (§ 1506) et l'acide amygdalique (§ 1507) par l'acide nitrique, l'acide formobenzoïlique (§ 1504) par le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, le stilbène (§ 1496) par l'acide chromique, l'hydrure de cinnamyle (§ 1667), l'acide cinnamique (§ 1677), et la styracine (§ 1693) par l'acide nitrique, etc. Il prend également naissance, en même temps que beaucoup d'autres produits, lorsqu'on fait agir l'acide chromique ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse sur l'albumine, la fibrine, la caséine et la gélatine[1]. Enfin l'huile volatile qui se produit lorsque les amandes amères sont mises en digestion avec de l'eau, est aussi composée en plus grande partie d'hydrure de benzoïle.

On doit à MM. Liebig et Woehler l'étude de la formation, de la composition et des principales métamorphoses de l'hydrure de benzoïle. Ces chimistes ont démontré[2] que les amandes amères

[1] Schlieper, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIX, 1. — Guckelberger, *ibid.*, LXIV, 39.
[2] Liebig et Woehler, *Ann. de Chim et de Phys.* LI, 273.

contiennent une substance cristallisée, l'amygdaline, qui se tra forme en hydrure de benzoïle par l'action d'un ferment particul appelé *émulsine* ou *synaptase*[1] (du grec συνάπτω, je réunis), qui

[1] Robiquet, *Journ. de Pharm.*, XXIV, 326. — Thomson et Richardson, *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXIX, 180. — Ortloff, *Archiv. d. Pharm.*, XLVIII, 16. — Bland W. Bull, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 145.

Pour obtenir la synaptase, on se procure du tourteau d'amandes douces, bien d'huile grasse, et on le délaye dans le triple de son poids d'eau pure; on expri masse, et on abandonne l'émulsion à une température de 20 à 25°. Au bout d'un l'émulsion se trouve alors partagée en deux couches; la couche supérieure est gulée et présente l'aspect d'une crème; la couche inférieure est aqueuse et tra rente. Après avoir encore été abandonnée pendant deux ou trois jours, cette co aqueuse ne donne plus de précipité de caséum par l'acide acétique, mais elle pr par l'alcool un précipité entièrement soluble dans l'eau. Ce dernier précipité cons la synaptase. On le lave à l'alcool absolu, et on le dessèche dans le vide sur l'acide s rique. On obtient ainsi une masse entièrement blanche, opaque, friable, et soluble l'eau; il est difficile toutefois de l'avoir toujours sans coloration, et l'on ne réussit sous ce rapport qu'en opérant sur de petites quantités de matière.

La propriété que possède la synaptase d'être précipitée par l'alcool n'appartient à cette substance, mais elle est due aux phosphates qu'elle tient en dissolution, et ne parvient pas à en séparer. La synaptase possède d'ailleurs une réaction franche acide, à la faveur de laquelle ces phosphates se maintiennent en dissolution dans l'é sion d'amandes.

Lorsqu'on porte à l'ébullition la solution aqueuse de la synaptase, elle dépose un cipité blanc et grenu; mais par le refroidissement celui-ci se redissout entièrement le liquide surnageant. Le précipité renferme une quantité considérable de mat minérales composées de phosphate de magnésie avec un peu de phosphate de c (dans une expérience, on en a trouvé jusqu'à 59,11 p. c.); la liqueur filtrée ren des produits de décomposition de la synaptase. Celle-ci, à proprement parler, coagule donc pas par la chaleur, mais elle est entièrement décomposée (Bull).

La synaptase perd entièrement la faculté de transformer l'amygdaline en hydru benzoïle, lorsqu'on la fait bouillir en solution aqueuse; mais elle conserve cette prop lorsqu'on la chauffe à 100° à l'état sec, même pendant plusieurs heures.

La solution aqueuse de la synaptase est entièrement précipitée par l'acétate de pl la liqueur filtrée ne réagit plus sur l'amygdaline; le précipité plombique métam phose parfaitement cette substance en hydrure de benzoïle.

Abandonnée à l'air pendant quelques jours à la température ordinaire, la solutio la synaptase devient putride, en dégageant du gaz et en se troublant; néanmoins conserve encore longtemps de l'action sur l'amygdaline.

On rencontre de l'acide lactique parmi les produits de décomposition de la synap

L'analyse de la synaptase a donné :

	Thoms. et Richards.		Bull.		
Carbone.	48,78	48,40	43,59	43,74	42,75
Hydrogène. . .	7,79	7,68	6,96	7,33	7,37
Azote.	18,81	18,64	11,64	11,40	11,52
Soufre.	»	»	1,25	37,53	38,36
Oxygène. . . .	24,62	25,28	36,56		
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

MM. Thomson et Richardson ne mentionnent pas l'existence du soufre dans la sy

ne l'amygdaline dans les amandes amères. Les amandes renferment le même ferment, mais sans amygdaline. En de ce ferment, l'amygdaline se transforme en hydrure de , acide cyanhydrique et glucose :

$$\text{NO}^{22} + 4\,\text{HO} = \text{C}^{14}\text{H}^{6}\text{O}^{2} + \text{C}^{2}\text{HN} + 2\,\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^{12}.$$

laline.	Hydr. de benzoïle.	Ac. cyanhydr.	Glucose.

ouve aussi de l'acide formique parmi les produits de cette mation ; mais cet acide dérive évidemment d'une métamor- econdaire de l'acide cyanhydrique.

déterminer la transformation de l'amygdaline, il suffit de le tourteau d'amandes amères avec de l'eau ; à l'instant odeur cyanhydrique se développe. On a lieu de penser e l'air est indispensable pour que la réaction commence ; ne de l'air détermine probablement l'altération de la synap- c'est par l'effet du mouvement moléculaire qui en résulte e dernière agit alors comme ferment. Une température de , maintenue pendant 5 ou 6 heures, favorise la réaction. rs une très-faible quantité de synaptase suffit à la décom- de l'amygdaline. Chauffées à 100°, la synaptase, l'émulsion les douces et la poudre d'amandes amères perdent la pro- le développer la réaction ; l'alcool bouillant détruit aussi opriété.

épare l'essence d'amandes amères, à la manière des autres essentielles, par la distillation du tourteau d'amandes avec On se la procure ainsi, surtout en France, pour les besoins rfumerie. Les amandes ayant été écrasées et privées d'huile u moyen de la presse, on en fait une bouillie claire avec p d'eau, et on les laisse en macération pendant vingt- heures, dans l'alambic ou dans la cornue où l'on se pro- les distiller. Avant de procéder à cette opération, il con- bien agiter la masse, afin qu'elle ne s'attache pas au fond distillatoire ; il est avantageux aussi d'effectuer la distil- u moyen de la vapeur d'eau, dirigée au sein de la bouil-

ie des matières minérales. M. Bull a obtenu des cendres dont les proportions ntre 22 et 35,8 p. c. ; dans les analyses citées, ces cendres sont déduites.

MM. Thomson et Richardson, on obtiendrait un acide particulier (*acide émul-* n faisant bouillir la synaptase avec de la baryte caustique ; il se dégage de aque dans la réaction.

lie. On distille tant que le produit qui passe dans le récipient présente encore l'odeur d'amandes amères; l'essence vient se déposer au fond du liquide condensé; mais l'eau distillée renferme elle-même beaucoup d'essence en dissolution; il y en a surtout dans les parties aqueuses passées au commencement, et chargées d'acide cyanhydrique; ces premières parties sont limpides, celles qui distillent vers la fin renferment moins d'acide cyanhydrique et sont laiteuses. On peut extraire l'essence des parties aqueuses, en soumettant celles-ci à une nouvelle distillation; l'essence passe alors dans les premières portions.

L'essence d'amandes amères brute n'est pas de l'hydrure de benzoïle à l'état de pureté : elle contient toujours de l'acide cyanhydrique et ordinairement aussi, en petite quantité, de l'acide benzoïque, ainsi qu'un produit de l'action de l'acide cyanhydrique sur l'hydrure de benzoïle (Voy. § 1502, *Benzimide* ou *Hydrure de cyanobenzoïle*). On peut purifier l'essence en la soumettant à une distillation fractionnée : l'acide cyanhydrique passe alors avec les premières portions, tandis que l'hydrure pur distille avec les dernières; les autres impuretés restent dans la cornue, si l'on ne distille pas à siccité.

Il est aisé aussi d'enlever l'acide cyanhydrique par des moyens chimiques. Il suffit, pour cela, d'abandonner l'essence, pendant quelques jours, sur de l'oxyde de mercure réduit en poudre fine et délayé dans l'eau; on agite fréquemment et on rectifie ensuite l'essence; l'acide cyanhydrique reste ainsi fixé à l'état de cyanure de mercure.

Un autre procédé de purification consiste à agiter vivement l'essence d'amandes amères avec du lait de chaux et une solution de protochlorure de fer, et à la distiller ensuite sur ces matières; au moyen d'une pipette, on sépare l'essence des parties aqueuses, et on la rectifie en la distillant sur de la chaux vive.

On obtient des essences semblables à l'essence d'amandes amères par la distillation des feuilles, de l'écorce, des fruits ou des noyaux du laurier-cerise, du prunier, du pêcher, du cerisier, etc.

§ 1478. A l'état de pureté, l'hydrure de benzoïle est une huile incolore, réfractant fortement la lumière; sa saveur est âcre et aromatique, son odeur diffère peu de celle de l'essence brute d'amandes amères. Sa densité est de 1,043. Il prend feu aisément, et brûle avec une flamme fuligineuse. Il bout à 180°. Il se dis-

lans 30 p. d'eau, et se mêle en toutes proportions avec l'al-
t l'éther.

e paraît être vénéneux qu'autant qu'il renferme encore de
: cyanhydrique.

peut le faire passer à travers un tube chauffé presque au
sans qu'il se décompose; mais, lorsque le tube est rempli
gments de pierre ponce, l'hydrure de benzoïle se dédouble,
es circonstances, en benzine et en oxyde de carbone[1] :

$$C^{14}H^{6}O^{2} = C^{12}H^{6} + C^{2}O^{2}.$$

Hyd. de benz. Benzine.

ndonné au contact de l'air, surtout à l'état humide, l'hy-
de benzoïle fixe de l'oxygène, et se convertit en acide
ique. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'hy-
ne et se convertit en benzoate. Mis en contact avec une dis-
on alcoolique de potasse, il se dissout, et, si l'on a soin d'é-
'accès de l'air, il se précipite du benzoate en paillettes cris-
es; quand on y verse ensuite de l'eau, ce sel se dissout, et il
are de l'hydrate de toluényle (§ 1816) sous la forme d'une
re huileuse :

$$2\,C^{14}H^{6}O^{2} + KO,\dot{H}O = C^{14}H^{8}O^{2} + C^{14}H^{5}KO^{4}.$$

Hydr. de benzoïle. Hydr. de toluén. Benzoate de potasse.

rsqu'on mélange l'hydrure de benzoïle, encore chargé d'a-
yanhydrique, avec une solution alcoolique et saturée de po-
elle se concrète au bout de quelque temps, et se trouve alors
ormée en un isomère, la benzoïne (§ 1564).

cide nitrique ordinaire et bouillant ne le transforme que dif-
nent en acide benzoïque; l'acide nitrique fumant le con-
en hydrure de nitrobenzoïle (§ 1481). L'acide sulfurique
ntré le dissout en devenant rouge; à une température élevée,
lange noircit et finit par dégager du gaz sulfureux. L'acide
ique fumant donne avec lui une combinaison particulière,
98°); il produit également, dans certaines circonstances, des
ux (*Benzoate d'hydrure de benzoïle*, § 1479), dont la nature
que n'est pas encore bien établie; ces mêmes cristaux se
isent dans l'action du chlore humide sur l'hydrure de ben-

mmoniaque attaque l'hydrure de benzoïle, en dégageant de

[1] LAURENT et BERTHAULT, *Journ. de Pharm.*, [3] V, 267.

l'eau et en produisant de l'hydrobenzamide, ainsi que quelques tres dérivés d'une composition peu connue (*Voy.* § 1482). Lor l'hydrure de benzoïle contient encore de l'acide cyanhydrique éléments de ce dernier corps interviennent dans la réaction (*l* § 1503, *hydrures de cyanazobenzoïle*).

L'urée et l'aniline agissent aussi sur l'hydrure de benzoïle manière de l'ammoniaque (§ 1491).

L'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque don naissance à des dérivés particuliers renfermant du soufre (§ 14 Un mélange de sulfure de carbone et d'ammoniaque produit u rivé sulfocyanhydrique (§ 1508).

Les bisulfites alcalins se combinent avec l'hydrure de benz en formant des produits solubles dans l'eau ; on peut mettre à p cette réaction pour reconnaître dans l'hydrure de benzoïle la sence d'huiles étrangères (*Voy.* § 1497).

Le chlore sec transforme l'hydrure de benzoïle en chlorur benzoïle (§ 1544). Le chlore humide produit du benzoate drure de benzoïle (§ 1479).

Le perchlorure de phosphore attaque l'hydrure de benzoïl produisant de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un corps d particulier (§ 1480) :

$$\underset{\text{Hydr. de benzoïle.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + PCl^{5} = PCl^{3}O^{2} + \underset{\text{Chlorobenzol.}}{C^{14}H^{6}Cl^{2}}.$$

Le chlorure de soufre s'échauffe considérablement avec sence d'amandes amères, en dégageant de l'acide chlorhyd Si, après l'avoir abandonnée pendant vingt-quatre heures, on la matière huileuse avec de l'ammoniaque, puis avec de l'éth obtient trois couches : la couche inférieure est composée de s la couche moyenne est une solution aqueuse de chlorhydrate moniaque ; la couche supérieure est une solution éthérée de zoate d'hydrure de benzoïle.

Le brome se dissout aisément dans l'hydrure de benzoïle, en duisant du bromure de benzoïle (§ 1548). L'iode ne l'at pas.

Le potassium, mis en contact avec l'hydrure de benzoïle e d'humidité, s'y dissout peu à peu entièrement, sans dégager drogène (?) ; l'huile s'épaissit considérablement et prend une foncée.

9. *Benzoate d'hydrure de benzoïle*[1]. — Lorsqu'on fait agir
:e non desséché sur de l'essence d'amandes amères (con-
ncore de l'acide cyanhydrique), le liquide s'échauffe con-
ement; si on l'abandonne ensuite pendant quelques heures,
nd presque entièrement en une masse cristalline. Ce pro-
pris par l'éther à froid, ne s'y dissout qu'en partie, et
l'état insoluble, une poudre blanche, cristalline, composée
s prismes droits à base rectangulaire.
nt M. Liebig, ce corps est neutre aux papiers, insoluble
au, soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'éther à
fond par la chaleur, et se volatilise sans décomposition à
pérature plus élevée. Une solution alcoolique de potasse
ut, et la solution dépose, au bout de quelque temps, des
de benzoate de potasse.
ès M. Laurent, la même substance se produit lorsqu'on
me l'essence d'amandes amères, après l'avoir mélangée avec
le sulfurique fumant. On l'obtient alors, tantôt en prismes
base rectangulaire, identiques de forme et de propriétés
taux précédents, tantôt en aiguilles composées de prismes
s rhomboïdaux. Les deux espèces de cristaux conservent
me, lors même qu'on les fait redissoudre à plusieurs re-
lans l'alcool; mais on peut aisément transformer les cris-
oits en cristaux obliques, en maintenant les premiers en
pendant quelques instants, et en faisant ensuite dissoudre
ere dans l'alcool bouillant; celui-ci dépose alors, par le
ssement, des cristaux obliques.
prismes obliques fondent à 160° environ. Chauffés sur une
de verre, ils cristallisent par le refroidissement en une
paque, composée de bourrelets circulaires et radiés. Quel-
la matière reste transparente comme de la gomme, et
parence cristalline; distillée dans une cornue, elle donne
ile jaunâtre qui verdit à la fin de l'opération; si l'on reprend
uile par l'éther, il reste un corps cristallisé en lamelles al-
s.

composition des cristaux obliques et des cristaux droits

[1] QUET et BOUTRON-CHARLARD (1830), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIV, 371. — LIEBIG, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XVIII, 324. — LIEBIG et PELOUZE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIII, 145. — LAURENT, *ibid.*, LXV, 192. *Revue scientif.*, XVI, 386. *Comptes rend. de l'Acad.*, XXII, 789.

semble être la même; toutefois les chimistes ne sont pas d'acc sur la formule qu'il convient de leur assigner.

M. Liebig admet la formule $C^{42}H^{18}O^{8}$ (calcul I), qui équiva une combinaison de 2 at. d'hydrure de benzoïle avec 1 at. d'ac benzoïque = 2 $C^{14}H^{6}O^{2}$,$C^{14}H^{6}O^{4}$, ou bien encore à une combinai de 1 at. d'hydrure de benzoïle avec 1 at. d'acide benzilique $C^{14}H$ $C^{28}H^{12}O^{6}$. Deux analyses ayant donné un peu plus de carbone qu'il faudrait pour ces rapports, M. Laurent a donné plus récemme préférence à la formule $C^{56}H^{24}O^{10}$ (calcul II), équivalant à une c binaison de 3 at. d'hydrure de benzoïle avec 1 at. d'acide benzol = 3 $C^{14}H^{6}O^{2}$,$C^{14}H^{6}O^{4}$, ou bien encore à une combinaison de 1 d'hydrure de benzoïle avec 1 at. d'acide benzilique 2 $C^{14}H^{6}O^{2}$, $H^{12}O^{6}$. Les deux espèces de formules sont également vraisemblal puisqu'elles font très-bien concevoir l'oxydation de l'hydrur benzoïle, c'est-à-dire la formation de l'acide benzoïque ou benzili par l'action du chlore humide. Mais il est plus difficile de se re compte de la production du benzoate d'hydrure par l'acide furique fumant, à moins d'admettre que cet agent isole simple le composé, déjà formé aux dépens de l'air, dans l'essence sous l'expérience. Cette difficulté a suggéré à MM. Laurent et Gerha la pensée que le benzoate d'hydrure de benzoïle doit peut-êt formation au concours de l'acide cyanhydrique, contenu dans sence d'amandes amères, comme il arrive pour l'acide formol zoïlique, et qu'il renferme peut-être $C^{42}H^{18}O^{8}$ (calcul III), c'e dire 3 at. d'hydrure de benzoïle, plus 1 at. d'acide cyanhydri plus 2 at. d'eau, moins 1 at. d'ammoniaque. Le fait suivant e vorable à cette supposition : lorsqu'on chauffe légèrement le zoate d'hydrure avec de l'acide sulfurique concentré, il se d loppe de l'oxyde de carbone, tandis que l'eau ajoutée au r met en liberté une matière brune épaisse qui a l'odeur de drure de benzoïle, et qui se dissout en partie dans l'ammonia

Quoi qu'il en soit, voici les différentes analyses qui ont été f du benzoate d'hydrure de benzoïle :

[1] LAURENT et GERHARDT, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 117.

	Liebig [1].			Liebig et Pelouze [2].	Laurent [3].						Calcul.		
									a.	b.	I.	II.	III.
Carbone. . .	74,50	74,91	74,83	75,28	74,2	75,0	74,4	74,6	73,82	76,2	75,15	76,36	76,3
Hydrogène.	5,12	5,69	5,66	5,64	5,6	5,4	5,4	5,3	5,47	5,45	5,20	5,46	5,2
Oxygène. .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	19,16	18,18	18,5
											100,00	100,00	100,0

Suivant M. Laurent, la potasse en dissolution très-concentrée, versée sur le benzoate d'hydrure de benzoïle, produit une combinaison huileuse que l'eau dissout aisément, et qui se dissout aussi en toutes proportions dans l'alcool. Cette combinaison se concrète au bout de quelque temps, et les cristaux desséchés donnent à l'analyse 17,1 p. c. de potasse [4].

Il y aurait beaucoup d'intérêt à reprendre l'étude de l'action que le chlore humide exerce sur l'essence d'amandes amères. Il paraît qu'en modifiant les circonstances, on peut obtenir des composés différents du benzoate d'hydrure. M. Laurent, en effet, signale la formation d'un produit cristallin, isomère de l'acide benzoïque, et susceptible de se convertir en benzamide, par l'action de l'ammoniaque sur sa solution alcoolique. Une autre fois, le même chimiste a obtenu des prismes (*suroxyde de stilbèse* ou *acide stilbéseux*), très-peu solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 145°, et contenant : carbone, 71,60, et hydrogène, 4,33; la dissolution ammoniacale, alcoolique et bouillante de ces cristaux, a donné, avec le nitrate d'argent, des paillettes contenant 48,7 argent.

Dérivés chlorés de l'hydrure de benzoïle.

§ 1480. Par l'action directe du chlore sur hydrure de benzoïle, on obtient le chlorure de benzoïle (§ 1544). Si l'on fait agir du perchlorure de phosphore sur le même hydrure, il se produit un composé représentant de l'hydrure de benzoïle dans lequel l'oxygène est remplacé par du chlore.

Hydrure de chlorobenzoïle [5], ou chlorobenzol, $C^{14}H^{6}Cl^{2}$. — Lorsqu'on distille l'hydrure de benzoïle avec du perchlorure de phosphore, on obtient un mélange d'oxychlorure de phosphore et

[1] Cristaux droits, par l'essence d'amandes amères et le chlore humide.

[2] Cristaux droits, par l'essence de laurier-cerise et le chlore humide.

[3] Cristaux obliques, par l'essence d'amandes amères et l'acide sulfurique fumant. Les analyses *a* et *b* ont été faites quelques années après les autres.

[4] Le benzilate de potasse $C^{28}H^{11}KO^{6}$ donne 17,6 p. c. de potasse. — L'indication de M. Laurent relative à l'action de la potasse sur le benzoate d'hydrure de benzoïle, n'est pas d'accord avec celle de M. Liebig, qui a observé la formation du benzoate de potasse.

[5] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 329.

de chlorobenzol, qu'on sépare par la distillation. Ce dernier étant le moins volatil, peut être recueilli dans les dernières portions ; on traite celles-ci par l'eau, puis par une lessive de potasse concentrée, et l'on en sépare ainsi tout l'oxychlorure.

Le chlorobenzol est limpide, incolore, d'une odeur faible à froid et assez forte et irritante dès qu'on l'échauffe un peu. Sa densité est de 1,245 à 16°. Il bout à 206° ; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 5,649—5,625. Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther.

Une dissolution concentrée de potasse n'exerce aucune action sur lui, même à chaud. Une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse l'attaque avec beaucoup d'énergie et le convertit en hydrure de sulfobenzoïle (§ 1494) :

$$\underset{\text{Hydr. de chlorobenzoïle}}{C^{14}H^6Cl^2} + 2\,HS = 2\,HCl + \underset{\text{Hydr. de sulfobenzoïle.}}{C^{14}H^6S^2}.$$

Dérivés nitriques de l'hydrure de benzoïle.

§ 1481. *Hydrure de nitrobenzoïle*[1], $C^{14}H^5(NO^4)O^2$. — L'acide nitrique fumant dissout et attaque énergiquement l'hydrure de benzoïle, en dégageant beaucoup de chaleur : si l'on ajoute de l'eau à la solution, il s'en sépare une huile jaunâtre qui se concrète au bout de quelque temps : c'est l'hydrure de nitrobenzoïle.

On peut aussi, pour préparer ce corps, employer un mélange de 1 vol. d'acide nitrique ordinaire et de 2 vol. d'acide sulfurique concentré ; après avoir laissé refroidir ce mélange, on y ajoute l'hydrure de benzoïle, en n'en prenant qu'un quinzième ou un vingtième du mélange acide. Il faut avoir soin de refroidir le vase où l'on opère afin de calmer la réaction qui, en allant trop loin, produirait l'acide nitrobenzoïque ; on verse ensuite dans la liqueur acide 4 fois son volume d'eau. Après que l'huile ainsi mise en liberté s'est concrétée (ordinairement au bout de 2 ou 3 jours), on lave le produit à l'eau froide, et on le place entre deux briques, afin de le débarrasser d'une matière jaune oléagineuse, dont il est toujours souillé et qui arrête souvent la cristallisation ; ensuite on le fait dissoudre à l'ébullition dans une petite quantité d'alcool fait.

L'hydrure de nitrobenzoïle se dépose alors sous la forme d'une huile jaunâtre qui se concrète au bout de quelque temps. Il

[1] Bertagnini (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 259.

les lorsqu'on les respire en grande quantité. Il se volatilise
tération à une température élevée, en partie déjà avec les
s de l'eau bouillante. A une très-haute température, il prend
brûle avec une flamme fuligineuse.
ide chorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique le
ent aisément sans le décomposer.
ygène libre n'est pas absorbé par l'hydrure de nitrobenzoïle,
s agents oxygénants énergiques transforment aisément ce
é en acide nitrobenzoïque. Ainsi, lorsqu'on traite l'hydrure
obenzoïle par une solution concentrée d'acide chromique,
lution du corps s'effectue déjà à froid en même temps qu'il
loppe beaucoup de chaleur, et, au bout de quelques minutes,
ur se prend en une bouillie d'acide nitrobenzoïque.
: transformation s'effectue aussi lorsqu'on chauffe l'hy-
e nitrobenzoïle avec un mélange d'acide nitrique et d'acide
que.
solution alcoolique de potasse le dissout à froid, et se prend
t de quelque temps en une masse gélatineuse de nitroben-
e potasse; dans cette réaction, il se produit aussi une huile
ui n'a pas encore été examinée. A chaud, la potasse aqueuse
me aussi en nitrobenzoate l'hydrure de nitrobenzoïle.
monaque le convertit en hydrobenzamide nitrée (§ 1486).
drogène sulfuré étant dirigé dans sa solution alcoolique le

éthérée donne, par l'évaporation, un liquide sulfuré épais et r geâtre, insoluble dans l'eau pure ou aiguisée d'acide chlorhydri assez soluble dans l'alcool chaud.

Les bisulfites alcalins agissent aussi sur l'hydrure de nitrob zoïle, en donnant des combinaisons particulières (§ 1498).

Le chlore n'attaque pas l'hydrure de nitrobenzoïle à la lu diffuse; mais il y agit sous l'influence des rayons solaires, en duisant du chlorure de nitrobenzoïle (§ 1547). Le brome se di dans l'hydrure de nitrobenzoïle fondu sans le décomposer, à une température élevée il l'attaque, à la manière du chlor l'attaque est trop énergique, il se produit beaucoup d'acide br hydrique, ainsi qu'une matière brune résineuse.

L'acide cyanhydrique concentré dissout immédiatement l' drure de nitrobenzoïle; si l'on évapore aussitôt la liqueur, ce de reparaît avec toutes ses propriétés. Mais, si avant de l'évaporer abandonne la solution pendant quelques heures à elle-même, vaporation donne un liquide visqueux, inaltérable à l'air et sol dans l'eau bouillante, qui la sépare, par le refroidissement, à l de gouttelettes; ce produit, étant bouilli avec de l'acide chlo drique, donne du chlorhydrate d'ammoniaque ainsi qu'une substance soluble dans l'eau.

Le cyanure de potassium agit immédiatement sur l'hydrure nitrobenzoïle, en produisant une matière particulière.

Lorsqu'on chauffe doucement l'urée avec de l'hydrure de trobenzoïle, il se dégage de l'eau, et l'on obtient une matière, soluble dans l'alcool, et régénérant, par l'acide chlorhydri l'urée et l'hydrure de nitrobenzoïle.

Dérivés ammoniacaux de l'hydrure de benzoïle.

§ 1482. Sous l'influence de l'ammoniaque, l'hydrure de ben peut perdre tout son oxygène, et se convertir en *hydrobenzam*

$$\underset{\text{Hydr. de benz.}}{3\,C^{14}H^{6}O^{2}} + 2\,NH^{3} = \underset{\text{Hydrobenzam.}}{C^{42}H^{18}N^{2}} + 6\,HO.$$

L'hydrobenzamide éprouve, dans certaines circonstances, transposition moléculaire, et se convertit en un corps isom l'*amarine* (§ 1487).

Outre l'hydrobenzamide, on a décrit plusieurs substances[1] s'ob

[1] Voy. § 1485, *Dibenzoïlimide*; § 1487, *Acide benzimique*; § 1502, *Benzimi* § 1503, *Benzhydramide, Azotide benzoïque et Benzamyle*.

ablement chauffé le mélange, jusqu'à l'ébullition de la li-
ammoniacale, il se concrète déjà dans l'espace de 6 ou 8
. On concasse le produit, et on le lave rapidement avec un
éther, pour dissoudre l'huile adhérant aux cristaux; puis on
soudre ceux-ci dans l'alcool bouillant, qui ne dissout pas ou
sout mal certaines autres combinaisons provenant de l'action
inée de l'ammoniaque et de l'acide cyanhydrique, contenue
essence brute. (Voy. § 1502 et 1503.)

drobenzamide se dépose de l'alcool sous la forme d'octaè-
base rhombe. (Angles des arêtes culminantes, 130° et 122°;
des arêtes de la base, 84°50'.) Ces cristaux sont incolores,
es, insipides; mais la dissolution alcoolique possède une sa-
qui rappelle celle des pralines. Ils sont insolubles dans
rès-solubles dans l'alcool et l'éther.

ntrent en fusion vers 110°, en donnant une huile épaisse.
nus pendant quelque temps à 120 ou 130°, ils se conver-
en un alcali isomère, l'amarine, (§ 1493). Soumis à la
ion, ils laissent un léger résidu de charbon en donnant une
olatile odorante et de la lophine (§ 1490).

de chlorhydrique les décompose déjà à froid, en formant
mmoniac et de l'hydrure de benzoïle. Une semblable décom-
n s'opère aussi par la seule ébullition, pendant une ou deux
de la solution alcoolique de l'hydrobenzamide; il se dégage

une matière huileuse ainsi que deux matières solides (§ 14
dont la nature n'est pas encore bien établie.

Bouillie avec un mélange d'acide sulfurique, de bichromate
potasse et d'eau, l'hydrobenzamide donne beaucoup d'acide ben
que, et, au commencement, un peu d'hydrure de benzoïle.

Une dissolution alcoolique d'hydrobenzamide se convertit
hydrure de sulfobenzoïle et en ammoniaque, lorsqu'on y fait p
un courant d'hydrogène sulfuré :

$$C^{42}H^{18}N^{2} + 6\,HS = 3\,C^{14}H^{6}S^{2} + 2\,NH^{3}.$$

§ 1484. Quand on fait fondre de la potasse avec de l'hy
benzamide réduite en poudre, la masse jaunit, se fonce, et
par devenir presque noire, en dégageant de l'ammoniaque e
l'hydrogène, ainsi que de l'hydrogène carboné. On fait bouilli
résidu avec de l'eau tant que les eaux de lavages sont encore a
lines; on obtient ainsi une poudre jaune, qui est un mélang
trois corps. On la traite par l'alcool, qui dissout une huile par
lière et des cristaux de *benzostilbine*, en laissant à l'état inso
de la *benzolone*. On introduit ce résidu dans de l'acide sulfu
concentré et chauffé modérément; la dissolution présente une
couleur rouge; on la mélange peu à peu avec de l'alcool
aqueux, de manière qu'elle se décolore, et dépose la benzolo
petits cristaux.

Ceux-ci sont insolubles dans l'alcool et l'eau, fondent à 2
et se subliment à une température plus élevée en se décompo
légèrement. Ils renferment :

	Rochleder.		
Carbone . . .	83,47	83,45	83,62
Hydrogène. .	5,17	5,24	5,21
Oxygène. . .	11,46	11,31	11,17
	100,00	100,00	100,00

Lorsque, en chauffant l'hydrobenzamide avec l'hydrate de po
on arrête l'opération dès que la masse a pris l'aspect de la go
gutte, on ne trouve aucune trace de benzolone dans le ré
mais seulement de la benzostilbine et de la matière huileuse
benzolone ne s'obtient que si la température du mélange en f
est assez élevée pour qu'il noircisse.

[1] Rochleder, *Ann. der Chem. u. Pharm.* XLI, 89; et, en traduct. *Revue sc*
VIII, 176. — M. Rochleder représente la benzolone par $C^{21}H^{8}O^{2}$, et la benzo
par $C^{21}H^{10}O^{2}$.

La benzostilbine se trouve en même temps que la matière huileuse dans la solution qu'on obtient en traitant la poudre jaune par l'alcool ; elle ne se dissout que fort peu dans l'alcool lorsqu'elle est pure. Elle se précipite à l'état cristallin si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à cette solution alcoolique, ou qu'on y dirige un courant de chlore. Les cristaux de benzostilbine peuvent s'obtenir plus gros par l'évaporation de leur solution dans l'éther. Ils fondent à 244°,5, et se subliment à une température plus élevée en se décomposant en grande partie.

La benzostilbine renferme :

		Rochleder.
Carbone . . .	86,48	86,57
Hydrogène . .	5,30	5,25
Oxygène . . .	8,22	8,18
	100,00	100,00

Lorsqu'on chauffe dans une cornue un mélange de benzostilbine et de benzolone avec une lessive de potasse concentrée et quelques fragments de potasse solide, jusqu'à dessiccation de la masse, il passe une huile qui possède à un haut degré l'odeur du géranium.

Ne connaissant pas les réactions de la benzolone et de la benzostilbine, il n'est guère possible de représenter ces corps par des formules offrant quelque vraisemblance.

§ 1485. En cherchant à préparer l'hydrobenzamide, M. Robson[1] a obtenu une substance différente, à laquelle ce chimiste donne le nom de *dibenzoïlimide*, ainsi qu'un hydrure de cyanazobenzoïle (Voy. §, 1503, β), provenant évidemment de l'acide cyanhydrique contenu dans l'essence d'amandes amères.

L'auteur fit passer du gaz ammoniaque dans une solution alcoolique de cette essence. La liqueur, ayant été abandonnée à elle-même pendant quelques heures, déposa un précipité composé d'une substance grenue et d'une matière résinoïde. On sépara la substance grenue (hydrure de cyanazobenzoïle) au moyen de l'alcool bouillant, dans lequel elle était insoluble ; on fit ensuite bouillir l'autre matière avec une solution concentrée de potasse pour transformer en amarine l'hydrobenzamide qu'elle pouvait contenir ; on traita le produit, à plusieurs reprises, par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, afin d'extraire l'amarine, et l'on fit bouillir le résidu ré-

[1] Robson (1852), *Ann. der Chem. u. Pharm*, LXXXI, 122.

sineux avec de l'alcool. Ce résidu y était presque entièrement soluble et se déposa sous la forme d'une poudre jaunâtre, composée de petits cristaux brillants et plumeux. Cette substance était presque insoluble dans l'éther, mais elle se dissolvait mieux dans l'esprit de bois bouillant.

Elle contenait $C^{28}H^{13}NO^{2}$, c'est-à-dire 2 atomes d'hydrure de benzoïle plus 1 atome d'ammoniaque moins 2 atomes d'eau :

$$\underset{\text{Hyd. de benz.}}{2\,C^{14}H^{6}O^{2}} + NH^{3} = \underset{\text{Dibenzoïlimide.}}{C^{28}H^{13}NO^{2}} + 2\,HO.$$

Les analyses suivantes établissent la composition de la dibenzoïlimide :

	Expérience.			Calcul.
Carbone. . .	79,81	79,03	79,84	79,62
Hydrogène .	6,67	6, 3	6,33	6,16
Azote	6,81	6,33	6,3	6,60
Oxygène. . .	»	»	»	7,63
				100,00

L'acide chlorhydrique peut être bouilli avec la dibenzoïlimide sans qu'elle s'altère. L'acide sulfurique la dissout avec une belle couleur rouge ; l'eau précipite de nouveau la matière de la solution. L'acide nitrique la dissout également à chaud; par une ébullition prolongée, il se produit un corps jaune qui paraît renfermer les éléments nitriques.

La potasse aqueuse et bouillante n'attaque pas la dibenzoïlimide. La potasse alcoolique la décompose peu à peu en régénérant l'ammoniaque et l'hydrure de benzoïle; toutefois cette métamorphose exige une ébullition de plusieurs jours.

§ 1486. L'*hydrobenzamide nitrée* [1], $C^{42}H^{12}(NO^{4})^{5}N^{2}$, se produit par la réaction de l'ammoniaque et de l'hydrure de nitrobenzoïle. On pulvérise cette dernière substance, et on l'arrose de 4 à 5 fois son poids d'ammoniaque concentrée, avec laquelle on l'abandonne pendant un jour; on broie ensuite le dépôt solide; on le lave avec de l'alcool froid, et on le met en digestion avec de l'alcool tiède. L'hydrobenzamide nitrée se présente alors sous la forme d'une poudre blanche et légère, qu'on peut obtenir cristalline par la dissolution dans l'alcool bouillant.

Lorsqu'on met l'hydrure de nitrobenzoïle en contact avec une solution alcoolique d'ammoniaque, la matière se dissout d'abord

[1] Bertagnini (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 272.

t l'hydrobenzamide nitrée s'en sépare au bout de quelque temps sous forme résineuse.

L'ammoniaque gazeuse produit également de l'hydrobenzamide nitrée par son action sur l'hydrure de nitrobenzoïle maintenu en fusion.

L'hydrobenzamide nitrée est insoluble dans l'eau, l'éther et l'essence de térébenthine. L'alcool fort la dissout en petite quantité par l'ébullition, et la dépose par le refroidissement sous la forme de flocons blancs, composés d'aiguilles brillantes, très-ténues; après la dessiccation, ces aiguilles se présentent à l'état d'une masse spongieuse et légère. Elle est sans odeur ni saveur.

Lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps avec de l'alcool aqueux, elle régénère les deux corps (ammoniaque et hydrure de nitrobenzoïle) qui lui ont donné naissance. Cette régénération s'effectue instantanément à froid, par l'alcool chargé d'acide chlorhydrique.

Une solution concentrée d'acide chromique dissout l'hydrobenzamide nitrée, aisément et avec production de chaleur; peu après la liqueur se prend en une masse cristalline d'acide nitrobenzoïque.

Chauffée avec une solution diluée de potasse caustique, l'hydrobenzamide nitrée se convertit en son isomère, la nitramarine (§ 1489).

§ 1487. *Amarine, alcali isomère de l'hydrobenzamide*[1]. — Pour préparer ce composé, on opère, suivant M. Laurent, de la manière suivante: on fait dissoudre l'essence d'amandes amères dans de l'alcool, puis on y fait passer un courant de gaz ammoniaque; la dissolution étant saturée, on l'abandonne pendant 24 ou 48 heures. Au bout de ce temps, l'essence se prend en une masse cristalline composée de grandes sphères radiées, et probablement mélangée d'autres matières. On fait bouillir le tout avec un peu d'eau, afin de chasser la plus grande partie de l'alcool, puis, pendant que la liqueur est chaude, on la sature par de l'acide chlorhydrique; il se dépose alors des matières huileuses, mêlées quelquefois d'aiguilles d'un acide particulier[2]. Si la liqueur est assez chaude, elle retient

LAURENT (1845), *Compt. rend. des trav. de Chem.*, 1845, p. 33. *Ann. de Chim. et de Phys.* (3) I, 306. — FOWNES, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIV, 363.

[1] M. Laurent lui donne le nom d'*acide benzimique*. Pour le préparer, il faudrait suivre le procédé suivant : après avoir saturé par l'ammoniaque la dissolution alcoolique de l'essence d'amandes amères, et laissé le tout en repos pendant 48 heures, on

atière cristallisée vient se sublimer sur le col de la cornue. Bouillie avec un mélange d'acide sulfurique, de bichromate de asse et d'eau, l'amarine est vivement attaquée et donne à la illation une grande quantité d'acide benzoïque.

La potasse caustique en fusion ne paraît pas attaquer l'amarine; la chaleur n'est pas trop forte.

§ 1488. Les *sels d'amarine*, à l'exception de l'acétate, se distinent par leur faible solubilité.

Le *chlorhydrate*, $C^{42}H^{18}N^2,HCl$, est un sel peu soluble dans l'eau uillante ; on l'obtient en aiguilles très-brillantes. Lorsqu'on verse l'acide chlorhydrique sur l'amarine, on obtient une matière leuse qui avait été prise autrefois pour un isomère de mence d'amandes amères (*hydrure de benzoïline*). Par la des-ation, ce produit se prend en une masse de plus en plus solide, olore, et qui se laisse tirer en fils pendant qu'elle est chaude. Alcool et l'éther la dissolvent aisément. Elle distille sans se dé-mposer, et se condense sous la forme d'une huile qui se soli-e en restant transparente.

Le *chloroplatinate*, $C^{42}H^{18}N^2,HCl,PtCl^2$, s'obtient en faisant dis-udre le chlorhydrate dans une grande quantité d'alcool qu'on ce à l'ébullition; puis on y verse du bichlorure de platine. Par efroidissement du mélange, le chloroplatinate d'amarine se dé-e alors sous la forme de petites aiguilles jaunes.

Le *nitrate* s'obtient en versant sur l'amarine un peu d'acide ni-ique, étendu d'eau bouillante; il se produit ainsi une matière ile, non cristalline, qui se dissout dans une quantité suffisante au bouillante. Par le refroidissement, le nitrate d'amarine cris-lise en prismes microscopiques.

Le *sulfate* cristallise, d'une solution acide, en prismes incolores ublables à l'acide oxalique.

L'*acétate* est fort soluble et se dessèche en une masse gluante et meuse.

§ 1489. La *nitramarine*[1], $C^{42}H^{15}(NO^4)^3N^2$, se produit par une mposition moléculaire de l'hydrobenzamide nitrée. Lorsqu'on uffe cette substance avec de la potasse diluée (1 vol. d'une ive de 46° B, et 50 vol. d'eau), on obtient une masse brune ré-euse et semi-fluide, qui devient cassante par le refroidissement. e produit constitue la nitramarine. On le fait dissoudre à chaud

[1] Bettinsi 1851, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 175.

dans l'alcool concentré, mêlé d'un peu d'éther, et l'on ajoute l'acide chlorhydrique à la solution : le chlorhydrate de nitramar se sépare ainsi sous la forme de petites aiguilles brillantes, ta que les impuretés restent en solution. On purifie d'abord le ch hydrate en le mettant en digestion avec de l'alcool tiède, et o décompose ensuite par une dissolution alcoolique d'ammoniaq on chasse l'alcool par l'évaporation, on lave le résidu à l'eau p enlever le chlorhydrate d'ammoniaque, et on dissout de nouv la nitramarine dans l'alcool.

On peut aussi transformer en nitramarine l'hydrobenza nitrée, en maintenant celle-ci simplement à 125° ou 130° dans bain d'huile.

La nitramarine se dépose, par l'évaporation spontanée d solution alcoolique, sous la forme de petits mamelons blancs, t durs. Elle fond en partie dans l'eau bouillante, et s'y dissout en tite quantité; sa solution présente une légère réaction alca L'alcool fort et bouillant la dissout aisément; il en est de mêm l'éther. Son meilleur solvant est un mélange d'alcool et d'ét Sa solution alcoolique a une saveur fort amère, qui le devient core davantage par l'addition d'une goutte d'acide.

La solution alcoolique de la nitramarine précipite, par le bic rure de platine, des mamelons jaunes et pesants, insolubles d l'alcool bouillant. Elle précipite aussi par le bichlorure de m cure; le précipité paraît pouvoir s'obtenir à l'état cristallin.

Les *sels de nitramarine* sont peu solubles.

Le *chlorhydrate*, $C^{42}H^{15}(NO^4)^3N^2,HCl$, se sépare sous la fo d'aiguilles très-brillantes par l'addition de l'acide chlorhydriq une solution alcoolique de nitramarine. Il est insoluble dans l'é et presque insoluble dans l'alcool froid. L'alcool concentré et bo lant le dissout en petite quantité.

Le *nitrate* est plus soluble que le chlorhydrate, et cristallis petites aiguilles dans une solution alcoolique faite à chaud.

§ 1490. *Lophine, produit pyrogéné de l'hydrobenzamide*[1], C^{6} N^2 (?). — Lorsqu'on distille de l'hydrobenzamide, il se dé d'abord de l'ammoniaque, ainsi qu'une huile très-fluide et e rante; dès que le dégagement d'ammoniaque a cessé, il reste d la cornue une matière fondue, qui peut passer à la distillatio l'on élève considérablement la température. Mais, au lieu de ce

[1] Laurent (1844), *Revue scientif.*, XVIII, 272. Fownes. *loc. cit.*

on la coule dans un mortier, et, après l'avoir épuisée par l'éther bouillant, on la porte dans de l'alcool bouillant, auquel on ajoute peu à peu des fragments de potasse caustique, jusqu'à ce que le tout soit dissous. La lophine se dépose alors sous la forme de jolies aiguilles soyeuses, groupées en aigrettes, qu'on lave avec de l'alcool.

Cette matière se forme aussi dans la distillation sèche du mélange qu'on obtient par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'hydrure de benzoïle.

M. Fownes paraît l'avoir aussi obtenue (*pyrobenzoline*) dans la distillation sèche de l'amarine.

La lophine est incolore, inodore, sans saveur, et insoluble dans l'eau bouillante. Elle fond à 260°; par le refroidissement, elle cristallise en aiguilles, qui se réunissent en bourrelets surmontés d'aigrettes sublimées. Elle peut distiller sans altération. Elle est presque insoluble dans l'alcool et l'éther; une dissolution de potasse dans l'alcool, bouillante et assez concentrée, en est le meilleur solvant; elle ne l'altère nullement par une longue ébullition.

Sa dissolution alcoolique ne bleuit pas le tournesol.

M. Laurent représente la lophine par la formule $C^{16}H^{16}N^{2}$. M. Fownes assigne la formule $C^{42}H^{16}N^{2}$ au produit de la distillation sèche de l'amarine. Cette dernière formule cadre assez bien avec la composition du chloroplatinate de lophine. Voici les analyses de ces chimistes :

	Laurent.		Fownes.		$C^{42}H^{16}N^{2}$.
Carbone. . .	85,6	85,5	85,21	84,66	85,1
Hydrogène. .	5,4	5,4	5,38	5,49	5,4
Azote.	9,2	»	9,11	»	8,5
					100,0

Si la formule $C^{42}H^{16}N^{2}$ représente la composition de la lophine, on aurait l'équation suivante pour représenter la formation de cet alcali par l'action de la chaleur sur l'hydrobenzamide :

$$\underset{\text{Hydrobenzamide.}}{4\,C^{42}H^{18}N^{2}} = 2\,NH^{3} + \underset{\text{Lophine.}}{3\,C^{42}H^{16}N^{2}} + C^{42}H^{18}.$$

$C^{42}H^{18} = 3\,C^{14}H^{6}$ (isomère du stilbène) serait la matière huileuse qui distille en même temps que la lophine.

Le brome paraît se combiner directement avec la lophine.

Bouillie avec de l'acide nitrique, la lophine donne une matière (*nitrilophyle*, $C^{42}H^{13}(NO^{4})^{3}N^{2}$?) jaune, huileuse, qui se solidifie par

le refroidissement. On la purifie en la faisant bouillir avec de l'a cool; elle est jaune orangé, pulvérulente et cristalline. Sous l'i fluence de la chaleur, elle entre en fusion, et paraît se volatili en partie sans décomposition, puis tout à coup elle entre ignition, en laissant un abondant résidu de charbon.

La lophine forme, avec la plupart des acides, des sels solub dans l'alcool et insolubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate de lophine* s'obtient en paillettes cristallin en traitant la lophine par l'alcool bouillant et l'acide chlorhydriq

Le *chloroplatinate*[1], $C^{42}H^{16}N^2$, HCl, $PtCl^2$ + 2 aq., (à 100°), prépare en faisant dissoudre dans l'alcool bouillant du bichlor de platine et du chlorhydrate d'amarine; puis on mêle les de solutions : si elles sont suffisamment étendues d'alcool, il se d pose, au bout de quelques secondes, un sel qui cristallise très-bi en lames allongées, obliques et d'un orangé pâle.

Le *nitrate*, $C^{42}H^{16}N^2$, NO^6H + 2 aq., forme des paillettes fin légères, sans éclat, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'e

Le *sulfate* neutre forme de petites lamelles allongées et b lantes.

§ 1491. *Dérivés cyan-ammoniacaux et phényl-ammoniacaux l'hydrure de benzoïle.* — L'urée (hydrate de cyan-ammoniu § 223) et l'aniline (phényl-ammoniaque, § 144) attaquent l'h drure de benzoïle, en produisant deux composés ayant quelq rapports avec l'hydrobenzamide :

$$C^{50}H^{28}N^8O^8 = 3\ C^{14}H^6O^2 + 4\ C^2H^4N^2O^2 - 6\ HO;$$

Benzoïl uréide. Hydr. de benzoïle. Urée.

$$C^{26}H^{11}N = C^{14}H^6O^2 + C^{12}H^7N - 2\ HO.$$

Benzoïlanilide. Hydr. de benzoïle. Aniline.

α. *Benzoïl-uréide*[2], $C^{50}H^{28}N^8O^8$. — Lorsqu'on délaye de l'urée poudre dans de l'hydrure de benzoïle, et qu'on chauffe la bouil à une température qui n'atteigne pas celle de l'eau bouillante, l'u se dissout d'abord, et, au bout de quelques instants, toute la ma devient solide. On fait bien d'opérer dans une capsule qu'on pl sur un bain de sable, et de faciliter la réaction en broyant, bouillie avec un pilon. Les proportions qui conviennent le mie

[1] Je me suis assuré moi-même de la présence de l'eau dans le chloroplatinate de phine, séché à 100°. Il m'a donné, par la calcination, 18,8 p. c. de platine. (Cal 19,0).

[2] Laurent et Gerhardt (1850), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 119

à cette expérience sont 2 parties d'hydrure pour 5 parties d'urée. On réduit le produit en poudre, et on le traite par l'éther pour enlever l'excès d'hydrure; puis on le fait bouillir à grande eau, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne laisse plus d'urée par l'évaporation.

Ainsi obtenue, la benzoïl-uréide constitue une poudre blanche non cristalline, sans saveur ni odeur, insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool qui la dépose par l'évaporation en croûtes amorphes. Elle a donné à l'analyse :

	Laurent et Gerhardt.				Calcul.
Carbone. . .	59,72	59,81	59,81	59,45	59,52
Hydrogène. .	5,58	5,47	5,55	5,55	5,55
Azote. . . .	21,50	21,86	»	»	22,22
Oxygène. . .	»	»	»	»	12,71
					100,00

Les acides étendus n'y agissent pas à froid; mais, si l'on chauffe légèrement, ils la transforment en hydrure de benzoïle qui vient surnager, et en urée qui reste en dissolution; si l'on opère avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute ensuite de l'acide nitrique au liquide, il se précipite des cristaux de nitrate d'urée.

La benzoïl-uréide se décompose par la chaleur : elle commence à jaunir vers 170°, et émet de l'essence d'amandes amères à quelques degrés plus haut. Si on la soumet à la distillation sèche, il passe, avec l'hydrure de benzoïle, de l'eau chargée d'ammoniaque : le résidu jaune est à peu près insoluble dans l'alcool et l'éther; il disparaît complétement par une plus forte chaleur.

Elle n'est pas attaquée par l'ammoniaque bouillante. La potasse aqueuse et concentrée ne la dissout que par une longue ébullition, en même temps que les vapeurs d'eau se chargent d'hydrure de benzoïle et d'ammoniaque; si l'on concentre la solution potassique, elle dépose, par le refroidissement, des paillettes de benzoate.

On peut utiliser la formation aisée de la benzoïl-uréide, pour chercher l'hydrure de benzoïle, dans d'autres huiles, par exemple, dans le chlorure de benzoïle.

L'hydrure de nitrobenzoïle donne avec l'urée une combinaison semblable à la benzoïl-uréide (Bertagnini).

β. *Benzoïl-anilide*[1], $C^{26}H^{11}N$. — Lorsqu'on fait un mélange de volumes à peu près égaux d'aniline et d'hydrure de benzoïle, l'une

[1] Laurent et Gerhardt 1850, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 117.

et l'autre préalablement privées d'humidité, et qu'on chauffe légèrement ce mélange, on voit se séparer de l'eau qui se rend à la surface. Le produit, abandonné à lui-même pendant quelque temps, se prend ordinairement en une masse cristalline, plus ou moins colorée; quelquefois aussi il reste entièrement liquide, mais il se solidifie quand on le verse dans l'eau. On l'exprime et on le fait cristalliser dans l'alcool chaud, où il est fort soluble; on peut aussi, pour le décolorer entièrement, le distiller après l'avoir exprimé. Il passe alors sous la forme d'une huile entièrement limpide qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline.

La benzoïl-anilide s'obtient en belles paillettes par l'évaporation de sa solution alcoolique. Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et l'éther. Elle est extrêmement fusible, et bout à une très-haute température en distillant sans altération. Elle est sans odeur ni saveur.

Elle devient fluide au contact de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique; l'acide chlorhydrique concentré la dissout à chaud, mais ne paraît pas l'altérer beaucoup par l'ébullition; l'ammoniaque l'en sépare de nouveau. La benzoïl-anilide ne peut cependant pas être comptée parmi les alcalis, car l'acide acétique ne la dissout pas sensiblement. L'acide sulfurique concentré la dissout à chaud en se colorant en jaune; l'eau ajoutée à la solution en sépare de l'hydrure de benzoïle, tandis qu'elle dissout du sulfate d'aniline.

L'acide nitrique la dissout à froid en se colorant en vert foncé; l'eau sépare de la solution de l'hydrure de benzoïle, et dissout du nitrate d'aniline. La potasse bouillante l'attaque à peine. Le brome l'attaque vivement; lorsqu'on verse du brome dans une solution alcoolique de benzoïl-anilide, il y cristallise de la tribromaniline (§ 1422).

Dérivés sulfurés de l'hydrure de benzoïle.

§ 1492. Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, l'hydrure de benzoïle perd tout son oxygène, qui est remplacé par son équivalent de soufre, et l'on obtient l'*hydrure de sulfobenzoïle;* par l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, il se produit de l'*hydrure de sulfazobenzoïle :*

$$C^{14}H^{6}S^{2} = C^{14}H^{6}O^{2} + 2\,HS - 2\,HO.$$

Hydr. de sulfobenz.

$$C^{42}H^{19}NS^{4} = 3\,C^{14}H^{6}O^{2} + \left\{\begin{matrix} 4\,HS \\ NH^{3} \end{matrix}\right\} - 6\,HO.$$

Hydr. de sulfazobenz.

§ 1493. *Hydrure de sulfobenzoïle*[1], $C^{14}H^{6}S^{2}$. — On prépare ce corps en dissolvant 1 vol. d'hydrure de benzoïle dans 8 ou 10 vol. d'alcool, et en ajoutant peu à peu à cette solution 1 vol. de sulfhydrate d'ammoniaque. Le mélange se trouble au bout de quelque temps, en déposant un corps blanc et pulvérulent, sans indice de cristallisation. C'est l'hydrure de sulfobenzoïle. Dans la préparation de ce corps, on obtient ordinairement aussi, en petite quantité, de l'hydrure de sulfazobenzoïle.

On peut aussi préparer l'hydrure de sulfobenzoïle avec l'hydrobenzamide (hydrure d'azobenzoïle).

En faisant passer un courant de gaz sulfhydrique à travers une dissolution alcoolique d'hydrobenzamide, on voit bientôt la liqueur se troubler, et, si l'on a soin de faire arriver le gaz en excès, la décomposition est complète. Il ne se dépose aucune trace de soufre dans cette réaction. Si l'on abandonne le liquide au repos, on obtient, d'une part, une liqueur limpide qui renferme du sulfhydrate d'ammoniaque, et, de l'autre, un dépôt abondant qui, après des lavages à l'alcool, constitue un produit pur.

L'hydrure de sulfobenzoïle se présente sous la forme d'une poudre blanche, farineuse, insoluble dans l'eau et l'alcool ; il communique aux doigts une odeur d'ail persistante. Lorsqu'on y verse de l'éther, il devient subitement liquide et transparent; par l'addition de quelques gouttes d'alcool, il reprend sa forme solide. Il se ramollit vers 95°.

Soumis à la distillation sèche[2], il se décompose en sulfure de carbone, hydrogène sulfuré, stilbène et thionessale; on a donc :

$$8\,C^{14}H^{6}S^{2} = 2\,C^{2}S^{4} + 6\,HS + 2\,C^{28}H^{12} + C^{52}H^{18}S^{2}.$$

Hydr. de sulfobenz. Stilbène. Thionessale.

L'acide chlorhydrique dégage, de l'hydrure de sulfobenzoïle, un peu de gaz sulfhydrique. L'acide nitrique le décompose, à chaud, en hydrure de benzoïle ou acide benzoïque, et en acide sulfurique. Une dissolution alcoolique de potasse l'attaque lentement.

[1] Laurent (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 291. — Cahours, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXV, 457.

[2] Voy. § 1496.

§ 1494. On obtient un isomère (*sulfobenzol*[1]) de l'hydrure de sulfobenzoïle en faisant agir le sulfhydrate de potasse sur l'hydrure de chlorobenzoïle (§ 1480); la réaction est vive, et donne naissance à un produit blanc et nacré, ainsi qu'à du chlorure de potassium. A l'aide de l'eau, on sépare aisément les deux produits. La matière insoluble se dissout fort bien dans l'alcool bouillant, qui la dépose, par le refroidissement, sous la forme d'écailles brillantes. Ce composé fond à 64°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; il bout à une température beaucoup plus élevée, en se décomposant en partie.

L'acide nitrique, même étendu, l'attaque avec violence, en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à une matière cristallisée en écailles jaunes, brillantes et solubles dans les alcalis.

§ 1494[a]. L'*hydrure de sulfobenzoïle nitré*[2], $C^{14}H^{5}(NO^{4})S^{2}$, s'obtient en dissolvant l'hydrure de nitrobenzoïle dans l'alcool, et en y faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré : peu à peu la liqueur se trouble, et dépose une poudre farineuse. On purifie ce produit en le mettant en digestion avec de l'alcool tiède. Il se présente ensuite sous la forme d'une poudre légère, grisâtre, sans odeur, mais qui, frottée entre les doigts, leur communique néanmoins une odeur désagréable, très-persistante. Il devient électrique par le frottement; il ne se dissout pas dans les solvants ordinaires. Il fond dans l'eau bouillante, et communique à la vapeur d'eau une odeur alliacée; l'éther le rend visqueux, même à la température ordinaire.

L'acide sulfurique le dissout à une douce chaleur sans noircir; la solution est précipitée par l'eau. L'acide nitrique ordinaire l'attaque à chaud, en transformant tout son soufre en acide sulfurique, et en donnant de l'hydrure de nitrobenzoïle, et quelquefois aussi de l'acide nitrobenzoïque. L'acide nitrique fumant détermine la même transformation avec tant d'énergie, qu'il peut en résulter une véritable explosion.

La potasse alcoolique dissout, déjà à froid, l'hydrure de sulfobenzoïle nitré; l'eau ajoutée à la solution précipite une matière brune.

L'ammoniaque, en solution ou à l'état de gaz, attaque l'hydrure de sulfobenzoïle nitré, en dégageant beaucoup d'hydrogène sulfuré, et en donnant probablement de l'hydrobenzamide nitrée.

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 333.
[2] Bertagnini (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm*, LXXIX, 269.

1495. *Hydrure de sulfazobenzoïle*[1], $C^{14}H^{10}NS^{2}$. — Ce composé ient ordinairement en petite quantité dans la préparation de rure de sulfobenzoïle par l'hydrure de benzoïle et le sulfhy- d'ammoniaque. On réussit presque toujours à le préparer ande quantité par un des procédés suivants : 1° On dissout ce d'amandes amères dans 4 à 5 fois son volume d'éther; ute un volume de sulfhydrate d'ammoniaque, et l'on aban- le tout pendant quinze jours ou un mois. Il se forme une bonbe cristalline, qu'on fait dissoudre et cristalliser dans . 2° On met un volume d'essence en contact avec 1 ou 2 vo- de sulfhydrate d'ammoniaque; au bout de quinze jours, et ufois seulement au bout de un à deux mois, l'essence se plus ou moins complétement solidifiée en une masse jaune, ins ou moins l'apparence cristalline ou résineuse. Par des à l'éther froid, on enlève une matière huileuse, et l'on fait ur le reste dans l'éther bouillant.

ures de sulfazobenzoïle s'obtient en cristaux incolores, rents, souvent assez volumineux. Les cristaux appartien- système monoclinique (Combinaison observée, o P, ∞ P ∞. ∞ P ∞ subordonné. Il y a deux espèces de prismes : m, o P : ∞ P ∞ = 129° environ; dans l'autre, o P : ∞ P ∞ de environ, ∞ P : ∞ P = 121°,40'; o P : ∞ P = 122°,30'). Ce ommunique aux doigts une odeur désagréable. Il fond vers ar le refroidissement il reste transparent comme la gomme. on le distille, il donne de l'ammoniaque et les mêmes pro- e décomposition que l'hydrure de sulfobenzoïle.

er bouillant peut en dissoudre la vingtième ou la tren- artie de son poids. L'alcool, à l'aide de l'ébullition, le ose très-lentement en dégageant de l'hydrogène sulfuré.

de nitrique, à l'aide d'une douce chaleur, l'attaque avec e, en produisant une huile qui paraît être de l'hydrure zoïle. L'acide sulfurique concentré le dissout à chaud en une couleur carminée. La potasse alcoolique en dégage, à le l'ammoniaque, et l'eau précipite une huile qui cristallise act de l'air; un acide versé dans la dissolution en dégage lrogène sulfuré.

96. *Produits pyrogénés des dérivés sulfurés de l'hydrure de*

[1] (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 295; XXXVI, 342. *Revue* XVI, 393.

benzoïle. — L'action de la chaleur sur l'hydrure de sulfobenz et sur l'hydrure de sulfazobenzoïle donne naissance à plusie composés dont la nature chimique est mal connue.

Ces produits sont :

Le stilbène. . . . $C^{28}H^{12}$,

Le thionessale. . $C^{52}H^{18}S^{2}$(?),

Le picryle. . . . $C^{42}H^{15}NO^{4}$(?).

Nous allons successivement décrire ces produits.

α. *Stilbène*[1]. Quand on chauffe dans une cornue de l'hyd de sulfobenzoïle, il ne tarde pas à fondre; il se développe de l drogène sulfuré, du sulfure de carbone, et, si l'on renforce le il passe en premier lieu du stilbène qui se solidifie en écai bientôt après il passe du thionessale. Pour obtenir le stilbè l'état de pureté, on fait bouillir avec de l'alcool les premi parties de la distillation; on filtre pour séparer le thione presque insoluble dans l'alcool, et on laisse refroidir la liqu Le stilbène se dépose alors en lames rhomboïdales, qu'on fait cristalliser dans l'éther.

On peut aussi employer les produits bruts qui résultent de l tion du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcool d'essence d'amandes amères; le tout doit être laissé en con pendant deux à trois semaines.

Le stilbène cristallise en tables rhomboïdales, sans odeur, colores et possédant l'éclat nacré de la stilbite; les cristaux partiennent au système monoclinique. Combinaison observée, ∞ P. ∞ P ∞ , o P prédominant. Inclinaisons des faces, oP : ∞ 100°; ∞P : ∞P = 53°30′; ∞ P : ∞ P ∞ = 116°,45; oP : ∞ P 112°. Les tables sont ordinairement rattachées les unes aux a par les angles aigus des rhombes.

Ce corps est très-peu soluble dans l'alcool froid, mais il est soluble dans l'alcool bouillant. Il est plus soluble dans l'é que dans l'alcool. Il fond à quelques degrés au-dessus de 1 bout vers 292°, et distille sans altération. La densité de sa peur a été trouvée égale à 8,4.

[1] Laurent (1844), *Revue scientif.*, XVI, 373. — Le stilbène semble être à l benzoïque ce que le gaz oléfiant est à l'acide formique, c'est-à-dire le diphényl-éth = $C^{4}H^{2}(C^{12}H^{5})^{2}$, ou gaz oléfiant dans lequel 2 at. d'hydrogène sont remplacés par l équivalent de phényle.

L'analyse du stilbène a donné les nombres suivants :

	Laurent.		Calcul.
Carbone. . . .	93,18	93,38	93,33
Hydrogène. . .	6,66	6,66	6,67

L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à chaud; en saturant la liqueur avec de la baryte, on obtient un sel copulé soluble.

L'acide chromique étendu ne le décompose pas; l'acide concentré le décompose avec violence sous l'influence de la chaleur, et le convertit en hydrure de benzoïle.

L'acide nitrique bouillant donne naissance à plusieurs produits, parmi lesquels on remarque le nitrostilbène et un acide particulier, *l'acide nitrostilbique*, qui paraît renfermer $C^{28}H^{9}(NO^{4})O^{8} + 2$ aq. Cet acide forme une poudre jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, encore plus soluble dans l'éther.

Le chlore et le brome se combinent directement avec le stilbène.

Le *chlorure de stilbène*, $C^{28}H^{12},Cl^{2}$, s'obtient quand on fait passer du chlore sur le stilbène, maintenu en fusion, soit en petits cristaux transparents, très-peu solubles dans l'éther, et presque insolubles dans l'alcool bouillant, soit en tables octogonales très-solubles dans l'alcool et l'éther.

Une dissolution bouillante et alcoolique de potasse le convertit en chlorostilbène :

$$C^{28}H^{12},Cl^{2} = C^{28}H^{11}Cl + HCl.$$

Le *chlorostilbène* ou chlostilbase, $C^{28}H^{11}Cl$, est une huile soluble dans l'alcool et l'éther, et volatile sans altération.

Le *chlorure de chlorostilbène*, $C^{28}H^{11}Cl,Cl^{2}$, cristallise sous la forme de lentilles blanches et opaques; il est moins soluble dans l'éther que la substance précédente. Il fond à 85°. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le décompose.

Le *bromure de stilbène*, $C^{28}H^{12}$, Br^{2}, se prépare en versant du brome sur le stilbène. C'est une poudre blanche, insoluble dans l'alcool et l'éther; par la distillation sèche, elle dégage de l'acide bromhydrique et du brome.

Le *bromure de chlorostilbène*, $C^{28}H^{11}Cl,Br^{2}$, s'obtient en faisant agir du brome sur le chlorostilbène; il forme des cristaux mal déterminés, solubles dans l'éther.

§. *Thionessale*[1]. Lorsqu'on soumet à la distillation de l'hydrure

[1] LAURENT (1844). *Revue scientif.*, XVIII, p. 197

de sulfobenzoïle, il se dégage d'abord de l'hydrogène sulfur du sulfure de carbone. Il reste dans la cornue une matière due, qui est un mélange de stilbène et de thionessale. Pour obt ce dernier, il faut distiller le tout et séparer le premier prod qui se solidifie en écailles : c'est le stilbène. Quand on élève suite la température, le thionessale vient se condenser dans le de la cornue, où il se fige en une masse aciculaire. Pour le p fier, on le pulvérise, et on le fait bouillir avec de l'éther, qui sout le stilbène; il reste une poudre blanche, que l'on fait cri liser dans l'huile de pétrole bouillante.

Le thionessale est incolore, inodore, cristallisé en aig soyeuses; l'alcool bouillant n'en dissout que des traces; l'é bouillant le dissout difficilement. L'huile de pétrole bouillante son meilleur dissolvant. Il fond à 178°. Sa vapeur possède un gère odeur, qui n'est pas sulfureuse; il brûle avec une fla rougeâtre et fuligineuse.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse ne l compose pas. L'acide nitrique bouillant l'attaque difficileme

Le thionessale paraît renfermer $C^{52}H^{18}S^2$:

	Laurent.		Calcul.
Carbone. . . .	85,61	86,35	86,2
Hydrogène. . .	4,84	4,90	4,9
Soufre.	»	»	9,8
			100,0

Le brome l'attaque vivement, et le convertit en tables incol (*bromethionessile*), qui paraissent contenir $C^{52}H^{14}Br^4S^2$. L'acid trique donne finalement une masse jaune, non cristalline, p sant renfermer $C^{52}H^{15}(NO^4)^4S^2$.

γ. *Picryle*. En soumettant à la distillation sèche le produit de la réaction du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'hydru benzoïle, M. Laurent a encore obtenu un troisième composé lui-ci se trouve dans la dissolution éthérée d'où l'on a déjà e le stilbène.

Le picryle est incolore, inodore, insoluble dans l'eau. Il tallise en beaux octaèdres monocliniques (+ P. — P, ave modifications ∞ P et oP. Inclinaison des faces, + P : — P arêtes culminantes = 112°; — P : + P à la base = 117°; + ∞ P = 120°; — P : ∞ P = 139°,30′; o P : + P = 133°,30′; o P P = 121°,30′.

Il est très-soluble dans l'éther, beaucoup moins soluble dans l'alcool.

Il renferme probablement : $C^{14}H^{5}NO^{4}$.

	Laurent.				Calcul.
Carbone. . . .	80,8	80,45	80,17	80,37	80,5
Hydrogène. . .	4,6	4,70	4,77	4,77	4,7
Azote.	4,7	»	»	»	4,4
Oxygène. . . .	»	»	»	»	10,4
					100,0

Le chlore, le brome et l'acide nitrique l'attaquent en donnant des produits particuliers.

Dérivés sulfureux de l'hydrure de benzoïle.

§ 1497. Seul, l'acide sulfureux n'exerce aucune action sur l'hydrure de benzoïle; mais, en présence des alcalis, les deux corps produisent des combinaisons particulières [1].

Sulfite de benzoïl-ammonium. — Ce composé n'a pas été obtenu à l'état cristallisé, et paraît être très-soluble. Lorsqu'on agite une solution aqueuse de bisulfite d'ammoniaque avec de l'hydrure de benzoïle, le mélange s'échauffe et l'hydrure se dissout entièrement. Il en est de même lorsqu'on fait passer du gaz sulfureux dans de l'ammoniaque à laquelle on a ajouté de l'hydrure de benzoïle.

La solution du sulfite de benzoïl-ammonium dissout une certaine quantité d'hydrure de benzoïle qui se sépare par l'addition de beaucoup d'eau; la combinaison se décompose par l'addition d'un acide ou d'un alcali.

Sulfite de benzoïl-potassium. — Lorsqu'on agite l'hydrure de benzoïle avec une solution de bisulfite de potasse, le mélange s'échauffe et se prend en une bouillie cristalline de sulfite de benzoïl-potassium. On laisse dessécher les cristaux, et on les fait dissoudre dans l'alcool étendu et bouillant, en ayant soin de ne pas maintenir l'ébullition trop longtemps, pour éviter la décomposition partielle du produit. Par le refroidissement, la solution dépose ce dernier sous la forme de lamelles allongées, rectangulaires et brillantes. Il est très-peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble dans l'eau à la température ordinaire, moins soluble en présence d'un sulfite alcalin, et tout

[1] Bertagnini (1852), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 183.

à fait insoluble dans la solution concentrée et froide d'un sul
Sa solution se décompose par l'ébullition en mettant de l'hyd
de benzoïle en liberté. Les acides n'y paraissent pas agir à fr
mais ils le décomposent à une température peu élevée, en d
geant de l'acide sulfureux et de l'hydrure de benzoïle; les al
mettent aussi ce dernier corps en liberté. Les cristaux se co
vent pendant longtemps à l'air, sans s'altérer sensiblement.

Sulfite de benzoïl-sodium, $C^{14}H^5NaO^2,S^2O^4 + 3$ aq. — On
tient en agitant l'hydrure de benzoïle avec 3 à 4 fois son vol
d'une solution concentrée de bisulfite de soude; le mélange
chauffe, et se prend en une bouillie cristalline. On laisse dess
les cristaux, et on les fait recristalliser dans l'alcool faible d
centièmes.

Le sulfite de benzoïl-sodium forme de petits prismes brill
enchevêtrés, fort solubles dans l'eau, insolubles à froid dans l'a
ordinaire, peu solubles à chaud dans ce dernier liquide. Les
taux se conservent sans altération dans des flacons bien bou
Ils se décomposent par la distillation, en dégageant de l'acide
fureux et de l'hydrure de benzoïle. Leur solution aqueuse d
avec le chlorure de baryum un abondant précipité, soluble
l'acide chlorhydrique; elle forme également des précipités a
dants dans les sels d'argent et de plomb; les précipités pa
sent contenir de l'hydrure de benzoïle. Elle se décompose par
bullition, en mettant de l'hydrure de benzoïle en liberté; les
des, les alcalis, le chlore et le brome activent cette décompos

On peut utiliser l'action que le bisulfite de potasse ou de s
exerce sur l'hydrure de benzoïle, pour découvrir la présence d'h
étrangères dans l'essence d'amandes amères.

§ 1498. L'hydrure de nitrobenzoïle donne, avec les bisulfite
calins, des combinaisons semblables aux précédentes.

Le *sulfite de nitrobenzoïl-ammonium*, $C^{14}H^4(NO^4)(NH^4)O^2,S^2$
3 aq., s'obtient en chauffant légèrement une solution de bis
d'ammoniaque avec de l'hydrure de nitrobenzoïle; il faut é
de trop chauffer le mélange, car les deux corps réagissent
énergiquement à une température peu élevée. Le sulfite
tallise sous la forme de petits prismes transparents, craquant
la dent, d'une saveur à la fois amère et sulfureuse, et inaltéra
à l'air. Il est fort soluble dans l'eau froide, et se dissout aisém
dans l'alcool bouillant, qui le dépose, par le refroidissement, à l'

é. Les acides et les alcalis le décomposent, surtout à chaud.
fite de nitrobenzoïl-sodium, $C^{14}H^4(NO^4)NaO^2, S^2O^4 + 12$ aq.,
t en lames brillantes, en chauffant doucement l'hydrure de
nzoïle avec une solution de bisulfite de soude; on le purifie
istallisation dans une petite quantité d'eau bouillante. Il est
incolore, fort soluble dans l'eau bouillante, moins soluble
au froide. Sa solution se décompose par l'ébullition; les
avorisent cette décomposition. Chauffés à 70° ou 75°, les
perdent 26,08 p. c. = 10 atomes d'eau; à une température
ure, ils s'altèrent.

Dérivés sulfuriques de l'hydrure de benzoïle.

)8ª. Lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique anhydre sur
re de benzoïle, il se produit, suivant M. Mitscherlich[1], un
ɔpulé particulier. On étend d'eau le produit et on le sature
carbonate de baryte; par l'évaporation de la liqueur, on
un *sel de baryte* visqueux. Celui-ci donne des sels cristalli-
par double décomposition avec le sulfate de *magnésie* et le
de *zinc*.

Dérivés cyanhydriques de l'hydrure de benzoïle.

)9. L'hydrure de benzoïle se combine directement avec l'a-
anhydrique, en produisant un *cyanhydrate d'hydrure de*
:. Dans certaines circonstances, il s'établit entre les deux
ne réaction plus intime, et l'on obtient alors de l'*hydrure*
obenzoïle; si les éléments de l'ammoniaque interviennent
ıe temps, il se forme des *hydrures de cyanazobenzoïle*.

$$C^{56}H^{18}N^2O^4 = 3\ C^{14}H^6O^2 + 2\ CyH - 2\ HO.$$

Hydr. de cyanobenz. Hydr. de benz. Ac. cyanhyd.

§ 1503, les hydrures de cyanazobenzoïle.
qu'on traite le cyanhydrate d'hydrure de benzoïle par l'a-
lorhydrique concentré, on obtient l'*acide formobenzoïlique*
[, qui renferme les éléments de l'hydrure de benzoïle et de
formique. Pour se rendre compte de cette métamorphose,
e rappeler que l'acide cyanhydrique (§ 167) se convertit,

[1] ELLICH, *Handwort. d. Chemie v. Liebig, Poggend., u. Woehler.* Supplém.

dans les mêmes circonstances, en acide formique et en ammoniaque.

Aux combinaisons précédentes, nous rattacherons l'*amygdaline* (§ 1506), renfermant les éléments de l'hydrure de benzoïle, l'acide cyanhydrique et du glucose, moins les éléments de l'eau, susceptible de se transformer en ces composés; ainsi que l'acide *amygdalique* (§ 1507), contenant les éléments de l'hydrure de benzoïle, de l'acide formique et du glucose, moins les éléments de l'eau.

$$C^{40}H^{27}NO^{22} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}HN\ 2\ C^{12}H^{12}O^{12} - 4\ HO$$

Amygdaline. Hydr. de benzoïle. Ac. cyanhydr. Glucose.

$$C^{40}H^{26}O^{24} = C^{14}H^{6}O^{2} + C^{2}H^{2}O^{4} + 2\ C^{12}H^{12}O^{12} - 6\ HO.$$

Ac. amygdalique. Hydr. de benzoïle. Ac. formiq. Glucose.

§ 1500. Cyanhydrate d'hydrure de benzoïle [1], $C^{14}H^{6}O^{2}$, C[illegible] — Cette combinaison s'obtient lorsqu'on mélange de l'eau distillée d'amandes amères avec de l'acide chlorhydrique, comme dans la préparation de l'acide formobenzoïlique, et qu'on évapore la liqueur à une température inférieure au point d'ébullition de l'[illegible]. Quand la liqueur est suffisamment concentrée, le cyanhydrate d'hydrure de benzoïle se sépare, par le refroidissement, sous la forme d'une huile jaunâtre. On agite celle-ci avec de l'eau, pour enlever l'acide chlorhydrique, et on l'abandonne dans le vide, sur de l'acide sulfurique concentré.

Le cyanhydrate d'hydrure de benzoïle présente à peine de couleur, et ne s'altère pas au contact de l'air. Il est très-peu soluble dans l'eau, fort soluble au contraire dans l'alcool et dans l'éther; sa solution aqueuse est neutre aux papiers, et possède une saveur amère. Sa densité est de 1,124. Il s'altère en partie déjà à 100°, bout à 170°, et se décompose alors en acide cyanhydrique et en hydrure de benzoïle. Au contact de la potasse caustique, il se transforme en cyanure de potassium, et en hydrure de benzoïle qui devient libre.

Lorsqu'on évapore le cyanhydrate d'hydrure de benzoïle avec l'acide chlorhydrique concentré, il fixe les éléments de l'eau, pour se transformer en acide formobenzoïlique et en ammoniaque :

$$2\ (C^{14}H^{6}O^{2}, C^{2}HN) + 8\ HO = C^{32}H^{16}O^{12} + 2\ NH^{3}.$$

Cyanh. d'hydr. de benz. Ac. formobenzoïl.

[1] Voelckel (1841), *Ann. de Poggend.*, LXII, 441.

§ 1501. Une combinaison semblable au cyanhydrate d'hydrure de benzoïle se produit[1] lorsqu'on distille, dans un bain de sel marin, un mélange de 2 p. d'hydrure de benzoïle, 1 p. de cyanure de mercure et 1 p. d'acide chlorhydrique concentré. On traite le résidu par l'eau, qui laisse alors la combinaison sous la forme d'une huile. Celle-ci a une densité de 1,10, présente l'odeur de l'hydrure de benzoïle, se dissout dans 20 p. d'eau, est plus soluble encore dans l'alcool, et se dissout en toutes proportions dans l'éther; elle ne se concrète pas à 12°. Elle bout à 312°; le produit distillé se concrète par le refroidissement.

Lorsqu'on agite la combinaison huileuse avec une solution de sel ammoniac, on obtient de l'hydrure de benzoïle, et un sel double à base de mercure et d'ammoniaque.

§ 1502. *Hydrure de cyanobenzoïle*, ou benzimide[2], $C^{46}H^{18}N^2O^4$. — Ce corps se rencontre quelquefois dans le résidu résineux provenant de la rectification de l'essence d'amandes amères brute; il y est mélangé d'hydrure de benzoïle et de benzoïne; si l'on traite ce résidu par un peu d'alcool bouillant, la liqueur laisse déposer en premier lieu des flocons blancs d'hydrure de cyanobenzoïle.

Le même corps se produit lorsqu'on mélange l'essence d'amandes amères ou l'hydrure de benzoïle avec 1/4 environ de son volume d'acide cyanhydrique presque anhydre, et qu'on chauffe doucement le mélange, après l'avoir agité avec son volume d'une teinture de potasse, étendue de 6 p. d'alcool; il se forme ainsi, au bout de quelque temps, la liqueur étant abandonnée à elle-même, des flocons blancs, caillebottés. On décante la portion liquide, et, après avoir épuisé les flocons avec de l'eau bouillante, on les fait dissoudre dans l'alcool.

L'hydrure de cyanobenzoïle se dépose sous la forme d'une masse blanche, légère et cohérente, qui déteint, et dont la couleur tire quelquefois sur le vert. Il est peu soluble dans l'alcool et même dans l'éther.

[1] Pelouze, *Handwört. der Chem. v. Liebig, Poggend., u. Woehler.* Supplément, p. 554.

[2] Laurent (1835), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIX, 397. *Revue scientif.*, X, 120. — Zinin, *Revue scientif.*, III, 44. — Gregory, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1845, p. 307. — Laurent et Gerhardt, *ibid.*, 1850, p. 116.

Il a donné à l'analyse :

	Laurent[1].	Zinin.		Gregory.	Calcul.
Carbone. . .	76,46	77,33	77,2	77,67	77,89
Hydrogène. .	4,94	5,09	5,2	5,17	5,08
Azote.	7,00	7,76	»	8,20	7,99
Oxygène. . .	»	»	»	»	9,04
					100,00

La chaleur fait fondre l'hydrure de cyanobenzoïle. Si l'on ch très-fort, celui-ci se décompose en laissant du charbon. L'a sulfurique concentré dissout l'hydrure de cyanobenzoïle avec couleur verte, en rougissant peu à peu; l'eau reprécipite substance de la solution. L'acide sulfurique fumant lui communi une coloration bleue très-riche, qui ne persiste pas au contac l'air humide.

L'acide nitrique le dissout en le décomposant. Ni l'acide ch hydrique, ni la potasse ne le dissolvent à froid. L'acide ch hydrique bouillant en dégage de l'hydrure de benzoïle, en prod sant du sel ammoniac, et probablement aussi de l'acide formiq

$$\underset{\text{Hyd. de cyanobenz.}}{C^{16}H^{10}N^2O^4} + 10\,HO = \underset{\text{Hyd. de benzoïle.}}{3\,C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Ac. formiq.}}{2\,C^2HO^4} + 2\,NH^3.$$

§ 1503. *Hydrures de cyanazobenzoïle*[2]. — L'essence d'aman amères, non purifiée d'acide cyanhydrique, donne, sous l'influe de l'ammoniaque, des produits dont la composition se représe par les éléments de l'hydrure de benzoïle, de l'acide cyanhydr et de l'ammoniaque, moins de l'eau.

Deux de ces composés ont été décrits par MM. Laure Gerhardt :

$$(\alpha).\ \ldots\ C^{44}H^{18}N^2O^2 = 3\,C^{14}H^6O^2 + \left.\begin{matrix}NH^3\\ CyH\end{matrix}\right\} - 4HO.$$

$$(\beta).\ \ldots\ C^{30}H^{12}N^2 = 2\,C^{14}H^6O^2 + \left.\begin{matrix}NH^3\\ CyH\end{matrix}\right\} - 4HO.$$

Voici comment ces produits ont été obtenus : on fit passer l'ammoniaque sèche dans de l'essence d'amandes amères cha à environ 100°. L'essence saturée de gaz était encore liquide,

[1] Il y a dans le mémoire de M. Laurent une erreur de calcul qui avait fait ado à ce chimiste la formule $C^{28}H^{11}NO^4$. Nous nous sommes assurés depuis, M. Laure moi, de l'identité de la benzimide et du produit obtenu par M. Zinin.

[2] Laurent et Gerhardt, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 113. — Re *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXI, 122.

se dissolvait plus dans l'alcool avec la même facilité.
mélange d'alcool et d'éther qui opéra immédiateme a
ion, et l'on abandonna la liqueur. Au bout de vi
heures il y avait déjà un dépôt cristallin qui alla en aug-
t pendant trois ou quatre jours. On décanta le liquide, et
ita les cristaux par l'alcool bouillant; celui-ci laissa une
blanche presque insoluble β, et la solution déposa, par le
ssement et l'évaporation spontanée, de petites aiguilles α
de quelques gouttelettes huileuses. Ces cristaux furent la-
dement avec une petite quantité d'éther alcoolisé, puis on
le nouveau dissoudre et cristalliser dans l'alcool bouillant.
$^{4}H^{10}N^{2}O^{2}$. Ce corps se présente, au microscope, sous la forme
tes aiguilles à quatre face minées par deux facettes qui
ent sous un angle obtu est très-fusible; il ne cris-
as par le refroidissement, mais il se prend en une masse
se. Il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool
fort soluble dans l'éther. Il a donné à l'analyse :

	Laur. et Gerh.	Calcul.
Carbone.	80,3	80,9
Hydrogène. . . .	5,4	5,5
Azote.	9,5	9,0
Oxygène.	4,8	4,6
	100,0	100,0

acides étendus ne l'attaquent pas à froid, mais, quand on le
illir avec de l'acide chlorhydrique, il sépare de l'hydrure de
le, développe de l'acide cyanhydrique, et donne du sel am-
:.
mis à l'action d'une forte chaleur, il fond, émet de l'acide
drique ainsi qu'une huile, et donne finalement une matière
qui cristallise dans le col de la cornue; il ne reste que peu de
m.
corps α se produit aussi lorsqu'on abandonne l'hydrure de
le pur avec une solution alcoolique de cyanhydrate d'am-
que.
$C^{2}H^{10}N^{2}$. Ce corps est presque insoluble dans l'alcool bouil-
Bouilli dans ce liquide, il se dépose sous la forme d'une pou-
lanche qui se présente au microscope comme un assemblage
rismes. La chaleur le fait fondre; par le refroidissement, il
allise en partie en prismes obliques, tandis que la plus grande

partie se concrète en une masse vitreuse. Il est insolubl ther. L'acide chlorhydrique l'attaque très-lentement en de l'acide cyanhydrique[1].

Il a donné à l'analyse :

	Laur. et Gerh.	Calcul.
Carbone.	81,6	81,8
Hydrogène.	5,4	5,4
Azote.	12,9	12,8
		100,0

Peut-être faut-il aussi considérer comme produite pa simultanée de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque, tance à laquelle M. Laurent a donné le nom de *benzamy* présente beaucoup d'analogie avec le corps précédent paraît pas avoir été obtenue à l'état de pureté.

§ 1504. ACIDE FORMOBENZOILIQUE[2], $C^{32}H^{16}O^{12} = 2\ (C^{16}$ $O^4)$. — Cet acide, qui renferme les éléments de l'acide fo de l'hydrure de benzoïle, représente, dans la série benz même terme que l'acide lactique, dans la série acétique

Pour obtenir l'acide formobenzoïlique, on évapore marie un mélange d'eau distillée d'amandes amères avec chlorhydrique étendu d'eau; quand la masse est sèche, prend par l'éther qui dissout l'acide formobenzoïlique san au sel ammoniac formé en même temps. (M. Winckle 18 p. d'eau avec 1 p. d'amandes amères, préalablement à l'action de la presse, et concentre l'eau distillée par velle rectification, de manière à obtenir un poids d égal au poids des amandes employées; ensuite il évapore distillée avec 1/20 de son volume d'acide chlorhydrique d' sité de 1,12). On sait que l'essence d'amandes amères b ferme toujours de l'acide cyanhydrique; les éléments de interviennent donc dans la formation de l'acide formoben on a en effet :

$$\underset{\text{Hydr. de benzoïle.}}{2\ C^{14}H^6O^2} + \underset{\text{Ac. cyanhydr.}}{2\ C^2HN} + 8\ HO = 2\ NH^3 + \underset{\text{Ac. formob}}{C^{32}H^{16}O}$$

[1] Le corps α avait été décrit par M. Laurent (*Ann. de Chim. et de Ph* 181) sous le nom de *benzhydramide*, et le corps β sous celui d'*azotide b*

[2] LAURENT, *Revue scientif.*, XIX, 446.

[3] WINCKLER (1832), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XVIII, 310. — L XVIII, 319. — LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXV, 202. — WOE *der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 238.

La solution éthérée dépose l'acide formobenzoïlique à l'état cristallisé; si ce produit n'est pas incolore, on le purifie par le charbon animal.

On obtient aussi l'acide formobenzoïlique en dissolvant l'amygdaline dans l'acide chlorhydrique fumant; il se produit ainsi une matière noire ulmique dont on sépare la partie insoluble par le filtre; on évapore ensuite au bain-marie la liqueur filtrée, et l'on reprend par l'éther le résidu brun, composé de sel ammoniac, d'acide ulmique et d'acide formobenzoïlique. L'éther ne dissout que ce dernier acide, et le dépose, par l'évaporation spontanée, sous la forme de beaux cristaux. Si le liquide acide acquiert, pendant l'évaporation, une température supérieure à 100°, une partie de l'acide formobenzoïlique éprouve une métamorphose particulière : il devient amorphe et se dissout encore dans une petite quantité d'eau; mais une plus grande quantité de ce liquide en sépare une huile pesante et sans odeur. La formation de l'acide formobenzoïlique par l'amygdaline se conçoit si l'on considère que ce dernier corps renferme les éléments de l'hydrure de benzoïle, de l'acide cyanhydrique, et du glucose, moins les éléments de l'eau. C'est le glucose que l'acide chlorhydrique convertit, dans la réaction, en acide ulmique (§ 998):

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}NO^{22}} + 4\,HO = \underset{\text{Hydr. de benz.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Ac. cyanhydr.}}{C^{2}HN} + 2\,\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

L'acide formobenzoïlique cristallise en paillettes ou en tables rhomboïdales incolores et brillantes, douées d'une saveur très-acide et d'une odeur faible rappelant celle des amandes douces. Il fond à une légère chaleur, en émettant de l'eau et en se transformant en une huile jaunâtre; une chaleur plus élevée le charbonne, en même temps qu'elle développe une odeur de benjoin ou de fleurs d'aubépine; si l'on condense les produits volatils, on recueille de l'hydrure de benzoïle.

Il décompose les carbonates avec effervescence, et se dissout aisément dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Quand on chauffe sa dissolution avec du peroxyde de manganèse, elle développe de l'acide carbonique et de l'hydrure de benzoïle. Chauffée avec de l'acide nitrique, elle dégage des vapeurs nitreuses accompagnées d'acide carbonique, et de l'hydrure de benzoïle; par le refroidissement du liquide, on obtient des cristaux d'acide benzoïque (ou nitrobenzoïque).

Dissous dans l'acide sulfurique, il développe, par une lé chaleur, du gaz oxyde de carbone.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse d'a formobenzoïlique, il se dépose d'abord une huile qui présente deur du chlorure de benzoïle; si l'on y ajoute de la potass que l'on continue l'introduction du chlore jusqu'à disparition matière huileuse, l'acide chlorhydrique y détermine une ab dante précipitation d'acide benzoïque, ainsi qu'un dégage d'acide carbonique.

§ 1505. Les *formobenzoïlates* paraissent être des sels bibasi

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient, par l'évaporation d'une sol d'acide formobenzoïlique dans l'ammoniaque, sous la forme d masse blanche, confusément cristalline, soluble presque en to proportions dans l'eau et l'alcool.

Le *sel de potasse* se produit par la saturation de l'acide fo benzoïlique avec le carbonate de potasse. Si l'on évapore sa s tion alcoolique, il s'obtient sous la forme d'une masse op comme savonneuse, et d'un blanc de lait; il possède une s à peine salée.

Le *sel de baryte*, $C^{32}H^{14}Ba^2O^{12}$, s'obtient en croûtes cristal composées de petits prismes durs et incolores; il est moins so dans l'eau que les formobenzoïlates à base d'alcali, et ne se di dans l'alcool qu'en proportion très-faible.

Le *sel de cuivre* constitue un précipité pulvérulent, d'un clair.

Le *sel de plomb* se dépose sous la forme d'un précipité bl cristallin, à peine soluble dans l'eau, lorsqu'on mélange une tion de formobenzoïlate de potasse avec de l'acétate de pl Lorsqu'on soumet le sel à l'action de la chaleur, il dégage b coup d'hydrure de benzoïle.

Le *sel d'argent*, $C^{32}H^{14}Ag^2O^{12}$, est une poudre blanche obtient en lames brillantes par la dissolution dans l'eau bouill Il est à peine soluble dans l'eau froide, et noircit peu à p contact de la lumière.

Le *sel de mercure* (mercurique) ressemble au sel de plomb.

§ 1506. Amygdaline, $C^{40}H^{27}NO^{22} + 6$ aq. — Cette substan

[1] Robiquet et Boutron-Charlard (1830), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIV, — Liebig et Wöhler, *ibid.*, LXIV, 185. — Wöhler, *Ann. der Chem. u. Ph* LXVI, 238.

découverte par Robiquet et Boutron-Charlard, et étudiée dans ses rapports chimiques par MM. Liebig et Woehler, se rencontre toute formée dans les amandes amères, dans les feuilles de laurier-cerise, dans les pepins de pêcher[1], et dans plusieurs autres parties végétales[2], donnant des eaux distillées cyanhydriques, telles que les jeunes pousses de *Sorbus aucuparia*, *S. hybrida*, *S. torminalis*, les jeunes pousses, les fruits et l'écorce d'*Amelanchier vulgaris*, les jeunes pousses de *Prunus domestica*, les feuilles et l'écorce de *Prunus Padus*, etc.

Pour préparer l'amygdaline, on exprime le son d'amandes amères entre deux plaques de fer chaudes, afin d'enlever la plus grande partie de l'huile grasse; on épuise le résidu par l'alcool bouillant de 90 à 95 centièmes, on passe l'extrait par un linge, et l'on soumet le résidu à l'action de la presse. Les liqueurs qu'on obtient ainsi sont ordinairement troublées par de l'huile grasse qu'elles tiennent en suspension; on les abandonne pendant quelque temps pour qu'elles s'éclaircissent, et l'on en sépare ensuite l'huile grasse par décantation. On distille la solution alcoolique jusqu'à ce qu'elle soit réduite au sixième de son volume, et, après l'avoir laissée refroidir, on y ajoute la moitié de son volume d'éther. Celui-ci précipite toute l'amygdaline; on exprime le précipité cristallin entre du papier buvard, on le lave à l'éther, afin d'enlever les dernières traces d'huile, et on le fait cristalliser dans de l'alcool concentré et bouillant. 2 kilogr. d'amandes amères donnent, terme moyen, 30 grammes d'amygdaline[3] (Liebig et Wœhler).

L'amygdaline cristallise en feuillets blancs, d'un éclat nacré; elle est peu soluble à froid dans l'alcool absolu, mais à chaud ce liquide la dissout aisément; elle est insoluble dans l'éther; elle est fort soluble dans l'eau, et y cristallise sous forme de prismes transparents, souvent assez volumineux, et renfermant 10,5 p. c. = 6 atomes d'eau de cristallisation, qui se dégagent entièrement entre 100° et 120°. Sa solution aqueuse possède une légère saveur amère. Elle dévie à gauche[4] le plan de polarisation de la lumière; $[\alpha] = -35,51$.

[1] Geiseler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVI, 331.

[2] Wicke, *ibid.*, LXXIX, 79; LXXXI, 241.

[3] M. Bette (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 211) a extrait de 3 kilogr. d'amandes amères jusqu'à 84 grammes d'amygdaline, c'est-à-dire près de 3 p. c.

[4] Borchardat, *Compt. rend. de l'Acad.*, XIX, 1174.

Desséchée, elle a donné à l'analyse les nombres suivants :

	Liebig et Woehler.			Chiozza [1].		Calcul.
Carbone.	51,9	52,13	52,01	52,3	52,1	52,51
Hydrogène.	6,0	5,90	5,90	6,0	5,9	5,90
Azote.	3,1	»	»	»	»	3,06
Oxygène.	39,0	»	»	»	»	38,53
	100,0					100,00

Mise en contact, à l'état humide, avec le blanc des amandes (*emulsine*, albumine végétale), l'amygdaline se transforme en hydrure de benzoïle, acide cyanhydrique et glucose :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}NO^{22}} + 4\,HO = \underset{\text{Hydr. de benz.}}{C^{14}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Ac. cyanh.}}{C^{2}HN} + 2\,\underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Chauffée avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, elle s'attaque violemment en donnant de l'hydrure de benzoïle, de l'acide carbonique, de l'acide benzoïque, de l'ammoniaque et de l'acide formique. On obtient les mêmes produits avec l'acide nitrique.

Une solution d'amygdaline dans l'acide chlorhydrique fumant se colore à chaud en jaune, et finit par déposer une grande quantité d'une matière ulmique, brun-noir et pulvérulente. La solution retient du sel ammoniac et de l'acide formobenzoïque (§ 1504).

Lorsqu'on fait bouillir l'amygdaline pendant quelque temps avec l'acide sulfurique étendu, il se dégage de petites quantités d'hydrure de benzoïle et d'acide formique; si l'on sature la liqueur acide par de la potasse, elle dégage beaucoup d'hydrure de benzoïle; si on la sature par du carbonate de baryte, on obtient par l'évaporation un sel incristallisable; la liqueur saturée réduit les sels de cuivre (Chiozza).

Chauffée doucement avec de la baryte caustique en poudre, l'amygdaline se décompose violemment, en dégageant des vapeurs blanches d'une huile odorante, en même temps qu'il se développe de l'ammoniaque. Lorsqu'on la fait bouillir avec des alcalis aqueux, elle dégage de l'ammoniaque et se convertit en acide amygdalique :

$$\underset{\text{Amygdaline.}}{C^{40}H^{27}NO^{22}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. amygdaliq.}}{C^{40}H^{26}O^{24}} + NH^{3}.$$

[1] Chiozza, Expériences faites dans mon laboratoire.

La solution aqueuse de l'amygdaline ne précipite pas les sels métalliques.

§ 1507. *Acide amygdalique* [1], $C^{40}H^{26}O^{24}$. — Cet acide se produit par la métamorphose de l'amygdaline, sous l'influence des alcalis. L'amygdaline se dissout à froid dans l'eau de baryte sans se décomposer; mais, quand on fait bouillir le mélange, il se dégage de l'ammoniaque sans que la solution brunisse. Après avoir maintenu le mélange en ébullition jusqu'à ce qu'il ne se développe plus d'ammoniaque, on y fait passer un courant d'acide carbonique, qui précipite l'excédant de baryte. On extrait l'acide amygdalique de son sel de baryte, en précipitant celui-ci avec précaution par de l'acide sulfurique étendu.

C'est une liqueur légèrement acide, qui se dessèche au bain-marie en une masse gommeuse. Lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps dans un endroit chaud, on y remarque des indices de cristallisation. Sa solution aqueuse dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière; $[\alpha] = -40,19$.

Cet acide attire promptement l'humidité de l'air en se liquéfiant; il est insoluble dans l'alcool absolu, froid ou bouillant; il est insoluble dans l'éther.

Il réduit à chaud les sels d'argent.

Bouillis avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, l'acide amygdalique et les amygdalates développent de l'acide formique, de l'acide carbonique et de l'hydrure de benzoïle.

Le *sel de chaux* est gommeux.

Le *sel de baryte*, $C^{40}H^{25}BaO^{24}$ + aq. (?), s'obtient, par l'évaporation de sa solution aqueuse, sous la forme d'un résidu gommeux; ce produit perd de l'eau vers 170° en prenant l'aspect de la porcelaine. Il supporte sans altération une chaleur de 180 à 190°.

Le *sel de zinc* s'obtient sous forme gommeuse.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc, un peu soluble dans l'eau, qu'on obtient par le mélange d'une solution d'amygdalate de baryte avec une solution d'acétate de plomb ammoniacale.

L'*éther amygdalique* s'obtient, suivant M. Woehler [2], lorsqu'on fait tomber goutte à goutte, dans le gaz chlorhydrique, un mé-

[1] Liebig et Wœhler (1837), *loc. cit.* — Bouchardat, *loc. cit.*
[2] Wœhler, *Ann. der Chem. u. Pharm*, LXVI, 240.

lange épais d'alcool et d'amygdaline. C'est un sirop amer plus sant que l'eau, et qui se décompose par la chaleur.

Dérivés sulfocyanhydriques de l'hydrure de benzoïle.

§ 1508. *Hydrure de sulfocyanobenzoïle*[1], dit aussi sulfocy de benzoïle, $C^{16}H^{5}NS^{2}$. — Lorsqu'on mélange l'hydrure de zoïle avec du sulfure de carbone et de l'ammoniaque, il s duit deux couches : la couche inférieure devient bientôt l et dépose, au bout de quelques instants, des cristaux; si l'on donne ceux-ci trop longtemps dans le liquide, ils finisse disparaître. Ils constituent l'hydrure de sulfocyanobenzoïle, décante la partie liquide, et on purifie les cristaux en les expri entre du papier et en les lavant avec de l'éther.

A l'état de pureté, ces cristaux sont prismatiques ou grenu sont incolores, amers, jaunissent au contact de l'air en pr une odeur particulière, et se décomposent déjà à 100°. Ils so solubles dans l'eau, mais l'alcool et l'éther les dissolvent en l composant.

Si on les met en contact avec du perchlorure de fer, ils do une solution rouge de sang, contenant du sulfocyanure de f l'acide chlorhydrique, et de l'hydrure de benzoïle; ce dernier à la distillation. On a d'ailleurs :

$$\underset{\text{Hydr. de sulfocyanobenz.}}{C^{16}H^{5}NS^{2}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. sulfocyanh.}}{C^{2}HNS^{2}} + \underset{\text{Hydr. de benzoïle.}}{C^{14}H^{6}O^{2}}.$$

§ 1509. Lorsqu'on chauffe l'hydrure de sulfocyanobenzoïle une cornue, au bain d'huile, il passe à 120°, du sulfure de bone, de l'ammoniaque et de l'hydrure de benzoïle[2], qui r sent de nouveau dans le récipient. Si l'on chauffe le résidu à il se liquéfie entièrement, et finit par ne plus dégager de gaz. le refroidissement, le résidu se compose d'une matière rési soluble dans l'alcool, et d'une substance cristalline, insoluble ce véhicule. Cette dernière substance semble renfermer $C^{2}H$ elle a donné à l'analyse :

[1] Quadrat (1849), *Ann der Chem u. Pharm.*, LXXI, 13.

[2] Je ne comprends pas qu'un corps non oxygéné donne, à la distillation, de drure de benzoïle.

	Expérience.		Calcul.
Carbone. . .	82,54	82,51	82,57
Hydrogène. .	5,26	4,99	4,59
Azote. . . .	12,53	»	12,85
			100,00

Bouilli avec de l'alcool presque absolu, l'hydrure de sulfocyanobenzoïle dégage du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide carbonique, en même temps que la liqueur se colore en jaune; par le refroidissement, cette liqueur dépose des paillettes blanches auxquelles M. Quadrat attribue la formule invraisemblable $C^{56}H^{26}N^2S^5$:

	Expérience.		Calcul.
Carbone. . . .	71,8	71,53	71,80
Hydrogène. . .	5,2	5,30	5,13
Azote.	5,9	5,80	5,98
Soufre.	17,8	17,49	17,10
			100,00

Une solution bouillante de l'hydrure de sulfocyanobenzoïle dans l'alcool de 40 centièmes, additionné d'ammoniaque, se trouble par l'eau et précipite, par le refroidissement, une poudre cristalline qu'il est difficile de séparer de l'eau-mère. Cette poudre est insoluble dans l'eau; en solution alcoolique, elle se décompose aisément, de sorte qu'on ne peut pas la faire recristalliser. M. Quadrat y suppose 2 atomes d'hydrogène de plus que dans le corps précédent, $C^{56}H^{28}N^2S^5$.

	Expérience.	Calcul.
Carbone.	72,00	71,49
Hydrogène. . . .	5,78	5,53
Azote.	6,60	5,95
Soufre.	16,76	17,03

Les formules des produits précédents me paraissent fort contestables[1].

Dérivés phényliques de l'hydrure de benzoïle.

§ 1510. *Benzophénone,* ou phénylure de benzoïle[2], $C^{26}H^{10}O^2 = C^2H^5, C^{14}H^5O^2$. — Ce corps, découvert par M. Chancel, est con-

[1] Voy. les observations de M. Laurent, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 86.

[2] Chancel (1849), *Compt rend des trav de Chim.*, 1849, p. 87; 1851, p. 82.

tenu dans le liquide[1] provenant de la distillation sèche du ben zoate de chaux; abstraction faite des produits secondaires, sa fo mation peut se représenter de la manière suivante :

$$2\,C^{14}H^{5}CaO^{4} = C^{2}O^{4},\ 2\,CaO + C^{26}H^{10}O^{2}.$$

Benzoate de chaux. Carbon. de chaux. Benzophénone.

Le procédé suivant est fort avantageux pour la préparation la benzophénone : le benzoate de chaux, parfaitement dessé et mélangé avec le dixième de son poids de chaux vive, est sou à la distillation; cette décomposition s'opère avec facilité dans bouteille à mercure, munie d'un canon de fusil recourbé et s'engage dans le col d'un matras tubulé, plongeant constamm dans l'eau froide. On obtient ainsi une grande quantité d'un quide fortement coloré en rouge. On introduit ce liquide dans cornue tubulée, munie d'un thermomètre, et on le soumet à distillation. On sépare d'abord une quantité assez notable de be zine qu'on met à part; la température s'élève ensuite notablem pendant la rectification, et ne tarde pas à arriver à 315°; change de récipient, et l'on recueille tout ce qui distille entre 3 et 325°. Cette partie du produit de la distillation est de la ben phénone à peu près pure; elle ne tarde pas à se prendre en masse cristallisée de couleur jaune paille. Pour l'obtenir tout à pure, il suffit de la faire cristalliser plusieurs fois dans un lange d'alcool et d'éther. Un kilogramme de benzoate de ch traité d'après la méthode précédente donne 250 grammes, c'es dire le quart de son poids de benzophénone pure.

Le liquide qui distille au-dessus de 325° ne possède pas point d'ébullition constant; sa présence empêche la benzop none de cristalliser; le liquide qu'on recueille avant la benzop none contient de petites quantités d'hydrure de benzoïle, a que deux hydrocarbures particuliers (§ 1512).

La benzophénone s'obtient en magnifiques cristaux incolo d'une limpidité parfaite, et quelquefois d'un volume très-co derable. Les cristaux appartiennent au système rhombique. (Co binaison observée, ∞ P. P. Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P = 9 ∞ P : P = 135°, 30'.)

Elle fond à 46° en une huile épaisse qui ne se solidifie que l'agitation; elle entre en ébullition à 315°, et distille complétem

[1] Suivant M. Chancel, ce liquide, connu sous le nom de *benzone* (voy. Péligot, *de Chim. et de Phys.*, LVI, 59), est un mélange de plusieurs corps : benzophén hydrocarbures, hydrure de benzoïle, etc.

et sans altération à cette température; sa vapeur est facilement inflammable, et brûle avec une flamme éclairante.

Elle est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther. Elle possède une odeur éthérée prononcée, agréable, et qui présente quelque analogie avec celle de l'éther benzoïque.

A froid, les acides sulfurique et nitrique la dissolvent en grande quantité, mais sans l'altérer; par l'addition de l'eau, elle se sépare et vient se solidifier à la surface.

Sous l'influence de la chaux potassée, elle se dédouble, et donne, à une température voisine de 260°, uniquement du benzoate de potasse et de la benzine (hydrure de phényle), sans dégager les plus légères traces de gaz hydrogène :

$$\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{14}H^{5}O^{2} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} =$$

Benzophénone.

$$= \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} KO \\ C^{14}H^{5}O^{2}.O \end{matrix}\right\}$$

Benzine. Benzoate de potasse.

La réaction précédente démontre bien, comme nous l'admettons, que la benzophénone représente le phénylure de benzoïle.

§ 1511. La *benzophénone binitrée*[1] ou binitro-benzophénone renferme $C^{26}H^{8}(NO^{4})^{2}O^{2}$. A chaud, l'acide nitrique fumant attaque la benzophénone, et la transforme en un corps huileux, épais, restant longtemps liquide à froid; si on le traite par l'éther, ce corps s'y dissout rapidement, mais il s'y dépose presque aussitôt sous la forme d'une poudre cristalline légèrement jaunâtre. C'est la benzophénone binitrée.

Ce corps se convertit par le sulfhydrate d'ammoniaque en diphényl-urée (flavine, § 237).

$$C^{26}H^{8}(NO^{4})^{2}O^{2} + 12\,HS = C^{26}H^{12}N^{2}O^{2} + 8\,HO + 12\,S.$$

Benzoph. binitrée. Diphényl-urée.

§ 1512. Ainsi que nous l'avons dit précédemment, les produits qu'on recueille avant la benzophénone, dans la rectification du liquide brut provenant de la distillation du benzoate de chaux, contiennent deux *hydrocarbures* particuliers. Ces hydrocarbures sont

[1] CHANCEL (1848), *loc. cit.*

isomères de la naphtaline, mais ils se distinguent de cette sub tance par toutes leurs propriétés.

L'un de ces hydrocarbures cristallise en belles aiguilles fusib à 92°; l'autre, beaucoup moins soluble dans l'alcool et l'éth s'obtient en petits mamelons mal déterminés, fusibles à 65° et d' odeur de rose.

Pour isoler l'hydrocarbure fusible à 92°, il suffit de disso dans l'acide sulfurique concentré les produits liquides prove de la distillation sèche du benzoate de chaux; cet hydrocarb vient alors se solidifier presque immédiatement à la surface. l'enlève avec une spatule, on le lave à l'eau, et on l'exprim plusieurs reprises entre des doubles de papier-joseph. Enfin o dissout dans l'alcool bouillant, et on le fait cristalliser une ou d fois dans ce liquide.

Quant à l'autre hydrocarbure, fusible à 65°, il est plus av geux de le préparer par la distillation sèche d'un mélange de b zoate de potasse et de chaux potassée; il s'obtient alors seul, dissolution dans la benzine, d'où il est facile de l'extraire à l'état pureté par la distillation de la liqueur au bain-marie, et par nouvelles cristallisations dans l'alcool. Cet hydrocarbure s'ob également lorsqu'on fait passer du benzoate d'ammoniaque s baryte échauffée; il est alors aussi accompagné de benzine.

M. Chancel n'a pas eu assez de matière pour faire l'histoir ces deux isomères de la naphtaline; voici, d'ailleurs, les résul qu'ils ont donnés à l'analyse :

	Hydrocarb. fondant à 92°		Hydrocarb. fondant à 65°.		Composi de la naph
Carbone. . .	93,53	93,37	93,45	93,64	93,75
Hydrogène. .	6,47	6,51	6,51	6,43	6,25
	100,02	99,88	99,96	100,07	100,00

L'hydrocarbure fusible à 65° donne avec le brome un pro cristallisé.

Comme ces hydrocarbures ne se volatilisent qu'à une h température, M. Chancel suppose avec raison qu'ils ont un é valent assez élevé, peut-être $C^{20}H^{8}$ et $C^{30}H^{12}$. Ils résultent doute d'une décomposition secondaire de la benzophénone, on a :

$$2\,C^{26}H^{10}O^{2} = C^{2}O^{4} + C^{20}H^{8} + C^{30}H^{12}.$$

Benzophénone.

ACIDE BENZOIQUE ANHYDRE.

Syn. : Benzoate de benzoïle, oxyde de benzoïle.

Composition : $C^{28}H^{10}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3}, C^{14}H^{5}O^{3}$.

§ 1513. Ce composé[1] se produit aisément par la réaction du chlorure de benzoïle et d'un benzoate alcalin :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2}.O \\ NaO \end{matrix}\right\} =$$

Chlor. de benzoïle. Benzoate de soude.

$$= \left.\begin{matrix} Na \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2}.O \\ C^{14}H^{5}O^{2}.O \end{matrix}\right\}$$

Chlor. de sodium. Benz. de benzoïle.

Qu'on dessèche du benzoate de soude, qu'on mélange ce sel par quantités équivalentes avec du chlorure de benzoïle (à peu près parties égales), et qu'on porte le mélange, placé dans un bain de sable, à la température de 130 degrés, il se fera une solution limpide, et, à quelques degrés au-dessus de la température indiquée, on verra se séparer du sel marin. On laisse refroidir le produit, et on le lave à l'eau froide et au carbonate de soude; il reste ainsi, à l'état insoluble, une matière blanche qui est de l'acide benzoïque anhydre, entièrement pur; la réaction est d'une netteté parfaite. On peut faire cristalliser ce produit en le faisant dissoudre à chaud dans une petite quantité d'alcool; il se dépose alors, par le refroidissement, sous la forme d'une huile qui se concrète peu à peu en beaux prismes obliques, entièrement incolores. Il faut toutefois se garder, pour la dissolution de l'acide benzoïque anhydre, d'employer plus d'alcool qu'il n'en faut pour que ce corps se dépose par le refroidissement de la solution, car le contact prolongé de l'alcool avec l'acide benzoïque anhydre convertit celui-ci en éther benzoïque, de sorte qu'on perd beaucoup de produit si l'on emploie un excès d'alcool.

Un excellent moyen de préparer rapidement l'acide benzoïque anhydre consiste à faire agir le chlorure de benzoïle sur l'oxalate de potasse neutre. On dessèche parfaitement ce sel pour le priver de son eau de cristallisation, on l'introduit en poudre fine dans un ballon, et l'on y verse environ un poids égal de chlorure de benzoïle; on chauffe ensuite le ballon sur la lampe à alcool,

[1] Gerhardt (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVII, 299.

en le maintenant constamment dans un mouvement de rotation, de manière à chauffer uniformément toutes les parties du mélange. La réaction est achevée dès que l'odeur du chlorure de benzoïle a disparu. On laisse refroidir, on délaye la masse dans l'eau froide, on enlève le chlorure de potassium par des lavages (et, au besoin, l'acide hydraté que pouvait contenir le chlorure de benzoïle, par un peu d'ammoniaque), et l'on fait cristalliser dans l'alcool. La réaction qui fournit l'acide benzoïque anhydre par l'oxalate de potasse s'exprime de la manière suivante :

$$\underset{\text{Oxal. de potasse.}}{C^4K^2O^8} + 2\,\underset{\text{Chlor. de benzoïle.}}{C^{14}H^5ClO^2} = 2\,KCl + \underset{\text{Ac. benz. anhydre.}}{C^{28}H^{10}O^6} + 2\,CO + 2\,CO^2.$$

Un procédé de préparation fort avantageux consiste dans l'emploi de l'oxychlorure de phosphore, cet agent dispensant de la préparation préalable du chlorure de benzoïle. Ce dernier composé se produit toujours dans la première phase de la réaction de l'oxychlorure de phosphore et d'un benzoate métallique. On introduit dans un ballon la quantité d'oxychlorure qu'on veut transformer, et l'on y verse peu à peu un peu plus de cinq fois son poids de benzoate de soude en poudre fine, en agitant constamment le ballon pour que la réaction qui s'établit aussitôt s'effectue uniformément dans toute la masse; puis on place le ballon dans une étuve ou dans un bain de sable chauffé à 150°. L'opération est achevée quand le mélange ne présente plus l'odeur du chlorure de benzoïle. On lave le produit à l'eau froide, additionnée d'un peu de carbonate de soude ou d'ammoniaque caustique pour enlever le chlorure de benzoïle, si l'on avait employé trop d'oxychlorure de phosphore.

Au lieu de l'oxychlorure, on peut aussi se servir du perchlorure de phosphore[1] : cet agent, étant mélangé avec 6 atomes de benzoate de soude, s'échauffe en produisant un sirop épais, qu'il suffit de maintenir ensuite pendant quelque temps à une douce chaleur pour que la réaction soit complète.

Lorsqu'on prépare de grandes quantités d'acide benzoïque anhydre, il vaut mieux, au lieu de le faire cristalliser dans l'alcool, le purifier par la distillation : il faut pour cela une température très-élevée. Il distille ainsi une huile incolore qui se prend, par le refroidissement, en rhombes très-aigus ou en prismes aciculaires qui présentent une très-faible odeur d'amandes amères, due peut-

[1] Communication particulière de M. Erdmann.

pes de cristaux parfaitement déterminés.
e benzoïque anhydre se présente sous la forme de prismes
insolubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool
. La solution récemment préparée est parfaitement neutre
ers. Il fond déjà à 42 degrés; le corps fondu dans l'eau
gtemps liquide après le refroidissement, même lorsqu'on
l distille sans altération à la température de 310 degrés

bouillante l'acidifie; toutefois la transformation complète
en acide benzoïque hydraté exige une ébullition pro-
Cette transformation est plus prompte par les alcalis caus-

ioniaque n'y paraît pas agir à froid; mais, si l'on chauffe
on, l'acide benzoïque anhydre se dissout promptement; si
on est concentrée, elle dépose, par le refroidissement, des
de benzamide; néanmoins il reste beaucoup de benzoate
iaque en dissolution.
ne ne l'attaque pas non plus à froid; mais une légère élé-
e température suffit à la dissolution de l'alcali : il se dé-
l'eau, et la matière se prend, par le refroidissement, en
nes lames de benzanilide (phényl-benzamide).
n'on mélange du formiate de soude desséché avec de
enzoïque anhydre, et qu'on chauffe doucement la masse,
ime de l'acide benzoïque hydraté en même temps qu'il se
e l'oxyde de carbone. Toutefois le mélange exhale aussi

plit sans qu'on ait besoin de chauffer. Le produit sirupeux, la l'eau et au carbonate de soude, donne une huile plus pesante l'eau, neutre aux papiers, et d'une agréable odeur de vin d pagne. On purifie aisément cette huile de l'eau et des mat étrangères, en l'agitant avec de l'éther exempt d'alcool, et en c sant ensuite l'éther par une douce chaleur.

L'eau bouillante hydrate l'acide acéto-benzoïque anhydre; tefois la décomposition ne se fait que lentement; mais les a caustiques, ou même carbonatés, déterminent promptement s tamorphose en acétate et en benzoate alcalins.

Lorsqu'on le soumet à la distillation, il commence à bou 150 degrés; mais le thermomètre continue de monter rapide Il distille de l'acide acétique anhydre, en même temps que le r brunit légèrement. Si l'on arrête la distillation à 280 degré qu'on laisse refroidir le résidu, il se prend en une masse de taux d'acide benzoïque anhydre.

Acide angélo-benzoïque anhydre. Voy. § 915[a], acide ben gélique anhydre.

Acide valéro-benzoïque anhydre. Voy. § 1063, acide ben lérique anhydre.

Acide pélargo-benzoïque anhydre. Voy. § 1175, acide ben largonique anhydre.

Acide œnanthylo-benzoïque anhydre[1], œnanthylate de ben ou benzoate d'œnanthyle, $C^{28}H^{18}O^6 = C^{14}H^{13}O^3, C^{14}H^5O^3$. — produit par l'action du chlorure de benzoïle sur l'œnanthyla potasse. C'est une huile entièrement neutre aux papiers réa d'une densité égale à 1,04 à 11°; elle présente la même o que l'acide œnanthylique anhydre. L'ammoniaque paraît la vertir en benzoate et en œnanthylamide.

Acide myristo-benzoïque anhydre[2], myristate de benzoïl benzoate de myristyle, $C^{42}H^{32}O^6 = C^{28}H^{27}O^3, C^{14}H^5O^3$. — Il se duit par la réaction du chlorure de benzoïle et de l'œnanth de potasse. Il cristallise en lamelles douées d'un éclat argenti d'une odeur agréable; il fond à 38°, et se solidifie à 36°. Il n pas très-soluble dans l'éther.

Acide salicylo-benzoïque anhydre. Voy. § 1603, acide ben salicylique anhydre.

[1] Chiozza et Malerba (1854), *Communic. particul.*
[2] Chiozza et Malerba (1854), *Communic. particul.*

Acide cinnamo-benzoïque anhydre. Voy. § 1675, acide benzo-cinnamique anhydre.

Acide cumino-benzoïque anhydre. Voy. § 1856, acide benzo-cuminique anhydre.

Dérivés nitriques de l'acide benzoïque anhydre.

§ 1515. *Acide nitrobenzoïque anhydre*[1] ou nitrobenzoate de nitrobenzoïle, $C^{28}H^{8}(NO^{4})^{2}O^{6} = C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{3}, C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{3}$. — La préparation de ce composé réussit aisément au moyen du nitrobenzoate de soude desséché (8 parties) et de l'oxychlorure de phosphore (1 partie); on n'a qu'à faire réagir les deux corps dans un petit ballon, et à abandonner le mélange dans une étuve chauffée à 150 degrés, jusqu'à disparition de toute odeur de chlorure de nitrobenzoïle. Le produit, lavé à l'eau froide, laisse une masse blanche, presque insoluble dans l'alcool et l'éther bouillants, moins fusible que l'acide nitrobenzoïque hydraté. Mais l'acide nitrobenzoïque anhydre s'hydrate trop promptement par les lavages pour qu'on l'obtienne entièrement pur, et dans un état propre à l'analyse.

§ 1515[a]. *Acide benzo-nitrobenzoïque anhydre*[2], benzoate de nitrobenzoïle, ou nitrobenzoate de benzoïle, $C^{28}H^{8}(NO^{4})O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3}, C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{3}$. — Il est plus stable que l'anhydride précédent; il se prépare aisément au moyen de 5 parties de chlorure de benzoïle et de 7 parties de nitrobenzoate de soude desséché. La réaction s'accomplit à l'aide d'une douce chaleur. Le produit est sirupeux à chaud, mais il se solidifie par le refroidissement. On le chauffe avec un peu d'eau pour ramollir la masse et favoriser ainsi la dissolution du sel marin; on lave au carbonate de soude, et, après avoir laissé sécher le résidu pulvérulent, on le fait dissoudre à chaud dans très-peu d'alcool, qui le dépose, par le refroidissement, à l'état cristallin.

ACIDE BENZOÏQUE.

Composition : $C^{14}H^{6}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3}, HO$.

§ 1516. Cet acide est depuis longtemps connu sous le nom de *fleurs de benjoin* ou de *sel de benjoin*; Blaise de Vigenère[3] en fait

[1] Gerhardt (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVII, 321.
[2] Gerhardt (1852), *loc. cit.*
[3] Blaise de Vigenère, *Traité du feu et du sel*. Paris, 1608.

mention dès 1608. Hermstaedt, Trommsdorff, et, plus récemment, MM. Liebig et Woehler, Mitscherlich, ainsi que plusieurs autres chimistes, ont étudié la composition et l'histoire chimique de l'acide benzoïque. On le rencontre tout formé dans le benjoin, le baume de Tolu[1], le sang-dragon, la résine de *Xanthorræa hastilis*[2], le bois de gaïac[3], etc.; on le trouve aussi dans le castoréum[4], ainsi que dans l'urine putréfiée de l'homme et des animaux[5].

Il se produit dans une foule de réactions : par l'hydrure de benzoïle exposé à l'air humide; par le chlorure ou le bromure de benzoïle, dans les mêmes circonstances; par l'hydrure de cinnamyle, l'acide cinnamique, le cinnamène[6], le cumène[7], traités par l'acide nitrique; par l'acide hippurique, sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant[8]; par la caséine[9] et la gélatine[10], soumises à l'action de l'acide chromique ou d'un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique, etc.

Le benjoin s'emploie généralement pour la préparation de l'acide benzoïque. Le procédé le plus anciennement connu consiste à extraire cet acide au moyen de la sublimation, mais cette méthode ne donne pas tout l'acide contenu dans la résine, parce qu'en chauffant celle-ci trop longtemps, on obtient toujours des produits empyreumatiques. Voici la meilleure marche à suivre[11] : on prend un vase plat en fonte ou en tôle, d'un diamètre de 25 à 30 centimètres et d'une hauteur de 5 à 6 centimètres, et l'on y répand uniformément 500 grammes de benjoin en poudre grossière; on tend sur l'ouverture du vase une feuille de papier buvard, qu'on colle sur les bords; au-dessus de ce diaphragme on fixe, par une ficelle sur les bords du pot, un chapeau en papier épais, de la forme et de la grandeur d'un chapeau d'homme, et n'ayant d'ouverture en aucun point. Pour obtenir une répartition uniforme de la chaleur, on dispose l'appareil sur une

[1] Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], III, 115.
[2] Stenhouse, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVII, 84.
[3] Jahn, *Archiv d. Pharm.*, XXIII, 279.
[4] Woehler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 360,
[5] Liebig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, L, 168.
[6] Simon, *ibid.*, XXXI, 271. — Blyth et Hofmann, *ibid.*, LIII, 302.
[7] Abel, *ibid.*, LXIII, 315.
[8] Dessaignes, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], XVII, 50.
[9] Guckelberger, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIV, 80.
[10] Schlieper, *ibid.*, LVII, 84.
[11] Mohr, *ibid.*, XXIX, 170.

plaque métallique recouverte d'un peu de sable, et on l'expose, pendant 3 à 4 heures, à un feu de charbon modéré. La plaque métallique, en même temps qu'elle sert à répartir plus également la chaleur, empêche le courant d'air chaud ascendant de rencontrer le chapeau de papier. L'avantage du procédé précédent consiste principalement dans le rôle du diaphragme en papier non-collé, qui laisse filtrer les vapeurs d'acide benzoïque seulement, tandis qu'il refuse le passage aux produits empyreumatiques et qu'il empêche l'acide sublimé de retomber dans le vase contenant le benjoin.

Un autre procédé d'extraction consiste à traiter le benjoin par la chaux, et à précipiter la solution alcaline par un acide. Schèele a, le premier, fait usage de cette méthode. Elle a sur la sublimation l'avantage de donner plus de produit. On fait bouillir le benjoin en poudre avec du lait de chaux pendant quelques heures, on filtre le mélange, pour séparer le résinate de chaux insoluble, et, après avoir concentré le liquide filtré, on en précipite l'acide benzoïque par de l'acide chlorhydrique; on purifie le produit par la sublimation ou par la dissolution dans l'eau bouillante.

Voici encore une troisième méthode proposée par M. Woehler[1] : on dissout à chaud la poudre de benjoin dans son volume d'alcool concentré; pendant que le liquide est encore chaud, on y ajoute, assez d'acide chlorhydrique pour précipiter la résine; ensuite on soumet le tout à la distillation, et, quand la consistance du liquide ne permet plus de distiller, on y ajoute de l'eau et l'on continue l'opération. Il distille ainsi de l'éther benzoïque; celui-ci, étant décomposé par la potasse caustique, puis chauffé avec de l'acide chlorhydrique, donne de l'acide benzoïque à l'état de pureté. La liqueur qui reste dans la cornue en dépose aussi une certaine quantité.

§ 1516ᵃ. L'acide benzoïque cristallise en aiguilles ou en lames flexibles, incolores, diaphanes et nacrées. A l'état de pureté, il n'a point d'odeur; sa saveur est âcre et acide. (L'acide extrait du benjoin par la sublimation présente une légère odeur de vanille, provenant d'une trace d'huile essentielle.) Il rougit le tournesol, fond à 120°, se sublime à 145°, et bout à 239°; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,27. L'acide sublimé se présente en aiguilles dont la section est un hexagone très-aplati, conduisant à

[1] WOEHLER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLIX, 245.

un rhombe de 40° et 140° (Laurent). L'eau en dissout 1/12 de son poids à 100°, et 1/200 seulement à la température ordinaire; l'acide se volatilise avec les vapeurs d'eau quand on chauffe la solution. Il est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les vapeurs de l'acide benzoïque échauffé sont âcres et excitent la toux.

L'acide sulfurique le dissout, l'eau le précipite sans altération de la solution; l'acide sulfurique fumant le convertit en acide sulfobenzoïque (§ 1534). L'acide nitrique étendu l'altère peu à l'ébullition, mais l'acide nitrique concentré, et surtout fumant, le convertit en acide nitrobenzoïque (§ 1526). Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant le transforme en acide binitrobenzoïque (§ 1529).

Le chlore, sous l'influence solaire, attaque l'acide benzoïque en produisant des dérivés plus ou moins chlorés (§ 1523). Une solution alcaline d'acide benzoïque dégage de l'acide carbonique par l'action du chlore, et produit un acide chloré (§ 1397) paraissant dériver de l'acide oxyphénique.

Lorsqu'on chauffe légèrement l'acide benzoïque avec du perchlorure d'antimoine, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient de l'acide chlorobenzoïque.

Le perchlorure de phosphore et l'acide benzoïque ne réagissent presque pas à froid; mais, si l'on chauffe légèrement, l'attaque est très-vive, et l'on obtient de l'acide chlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de benzoïle (§ 1544).

Lorsqu'on distille l'acide benzïoque avec de l'acide chromique en solution aqueuse ou avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on n'obtient pas d'hydrure de benzoïle : ce caractère distingue l'acide benzoïque de l'acide cinnamique qui produit cet hydrure, dans les mêmes circonstances.

Les vapeurs de l'acide benzoïque étant dirigées sur de la pierre ponce chauffée au rouge, on obtient de l'acide carbonique et de la benzine (hydrure de phényle) :

$$\underset{\text{Ac. benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}}.$$

Cette décomposition s'effectue aussi lorsqu'on distille simplement un mélange de 1 p. d'acide benzoïque et de 5 ou 6 p. de pierre ponce réduite en poudre grossière; elle s'accomplit alors à une température peu élevée. Si l'on chauffe trop le mélange, on obtient, outre les produits indiqués, de la naphtaline et des subs-

tances empyreumatiques, en même temps qu'un résidu de charbon[1].

L'acide benzoïque se dédouble également en benzine et en acide carbonique lorsqu'on le distille avec un excès de chaux ou de baryte caustique[2], ou qu'on le fait passer en vapeur sur du fer chauffé au rouge[3].

Lorsqu'on avale de l'acide benzoïque, il se transforme dans l'organisme en acide hippurique, et se retrouve comme tel dans les urines[4].

§ 1516[b]. *Acide benzoïque amorphe*[5], acide benzoérésique. — Lorsqu'on fait bouillir les résines de benjoin ou de Tolu avec l'acide nitrique, on obtient un acide benzoïque, intimement uni à une matière colorante jaune qui l'accompagne dans tous ses sels, et qui l'empêche de cristalliser au sein du liquide. La résine de Tolu fournit environ la moitié de son poids de cet acide.

Cet acide benzoïque amorphe est jaune, léger, d'une saveur légèrement acidule, aromatique, très-faiblement amère.

Il fond à 113° en se colorant en jaune brun, et bout à 256°. Exposé à une douce chaleur, surtout au soleil, il se recouvre d'un duvet cristallin, parfaitement blanc et pur, qui est l'acide benzoïque ordinaire. Par la distillation sèche, il donne le même acide incolore, et un résidu charbonneux.

Il est facilement soluble dans l'alcool et dans l'éther, et s'y dépose, par l'évaporation spontanée, en croûtes jaunes non cristallines ou en grains mamelonnés. Il se dissout aisément dans l'eau bouillante, et s'y dépose presque en totalité.

Généralement les sels qu'il forme sont moins solubles que les benzoates purs.

§ 1516[c]. *Benjoin*[6]: — C'est le suc solidifié qu'on extrait par des incisions d'une espèce d'aliboufier (*Styrax benzoin*) qui se rencontre en abondance dans la partie méridionale de Sumatra, à Java et dans le royaume de Siam.

Le benjoin commun du commerce est en masses rougeâtres,

[1] Barreswil et Boudault, *Journ. de Pharm.* [3], V, 266.
[2] Mitscherlich, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, IX, 39.
[3] Darcet, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVI, 99.
[4] Woehler et Keller, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLIII, 108; — Ure, *Journ. de Pharm.*, octob. 1841.
[5] E. Kopp, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 155.
[6] Unverdorben, *Ann. de Poggend.*, VIII, 407; XVI, 369; XVII, 179; — Van der Vliet, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIV, 177. — Mulder, *ibid.*, XXXIV, 185. — E. Kopp, *Compt. rend. de l'Acad.*, XIX, 1269.

un rhombe de 40° et 140° (Laurent). L'eau en dissout 1/12 de son poids à 100°, et 1/200 seulement à la température ordinaire; l'acide se volatilise avec les vapeurs d'eau quand on chauffe la solution. Il est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les vapeurs de l'acide benzoïque échauffé sont âcres et excitent la toux.

L'acide sulfurique le dissout, l'eau le précipite sans altération de la solution; l'acide sulfurique fumant le convertit en acide sulfobenzoïque (§ 1534). L'acide nitrique étendu l'altère peu à l'ébullition, mais l'acide nitrique concentré, et surtout fumant, le convertit en acide nitrobenzoïque (§ 1526). Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique fumant le transforme en acide binitrobenzoïque (§ 1529).

Le chlore, sous l'influence solaire, attaque l'acide benzoïque en produisant des dérivés plus ou moins chlorés (§ 1523). Une solution alcaline d'acide benzoïque dégage de l'acide carbonique par l'action du chlore, et produit un acide chloré (§ 1397) paraissant dériver de l'acide oxyphénique.

Lorsqu'on chauffe légèrement l'acide benzoïque avec du perchlorure d'antimoine, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient de l'acide chlorobenzoïque.

Le perchlorure de phosphore et l'acide benzoïque ne réagissent presque pas à froid; mais, si l'on chauffe légèrement, l'attaque est très-vive, et l'on obtient de l'acide chlorhydrique, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de benzoïle (§ 1544).

Lorsqu'on distille l'acide benzïoque avec de l'acide chromique en solution aqueuse ou avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on n'obtient pas d'hydrure de benzoïle: ce caractère distingue l'acide benzoïque de l'acide cinnamique qui produit cet hydrure, dans les mêmes circonstances.

Les vapeurs de l'acide benzoïque étant dirigées sur de la pierre ponce chauffée au rouge, on obtient de l'acide carbonique et de la benzine (hydrure de phényle):

$$\underset{\text{Ac. benzoïque.}}{C^{14}H^6O^4} = C^2O^4 + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6}.$$

Cette décomposition s'effectue aussi lorsqu'on distille simplement un mélange de 1 p. d'acide benzoïque et de 5 ou 6 p. de pierre ponce réduite en poudre grossière; elle s'accomplit alors à une température peu élevée. Si l'on chauffe trop le mélange, on obtient, outre les produits indiqués, de la naphtaline et des subs

Suivant M. Van der Vliet, la résine α ne serait qu'un mélange de résine β et de résine γ, car on parvient à la dédoubler en ces deux résines par une ébullition prolongée avec une solution de carbonate de soude.

Voici d'ailleurs les nombres que la résine α a donnés à l'analyse :

	Van der Vliet [1].		Mulder.
Carbone. . .	72,9	71,8	73,1
Hydrogène. .	7,2	7,1	7,3

La résine β est brunâtre, soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'éther et les huiles essentielles, soluble dans la potasse. Sa solution alcolique précipite l'acétate de plomb, mais elle ne précipite pas l'acétate de cuivre. Elle a donné à l'analyse [2] :

	Van der Vliet.		Mulder.
Carbone. . .	71,1	71,0	71,7
Hydrogène. .	6,2	6,3	6,9

La résine γ est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'huile de naphte. Sa solution alcoolique précipite l'acétate de plomb, mais elle ne précipite pas l'acétate de cuivre. Elle se dissout dans la potasse. Elle renferme :

	Van der Vliet.		Mulder.
Carbone. . .	73,2	73,2	73,2
Hydrogène. .	8,6	8,4	8,6

Lorsqu'on distille doucement le mélange des résines de benjoin, bien débarrassées d'acide benzoïque, on obtient, suivant M. Émile Kopp, 1° une matière grasse onctueuse, qui paraît être la matière odorante du benjoin; 2° une matière cristalline, en partie dissoute dans un liquide huileux. Ce liquide est d'abord incolore ou légèrement rosé, mais, vers la fin de l'opération, il s'épaissit et se colore de plus en plus; il est composé en grande partie d'hydrate de phényle [3]; la matière cristalline n'est que de l'acide benzoïque.

[1] M. Van der Vliet représente les résines du benjoin par les formules suivantes qui manquent de tout contrôle :

Résine α.. $C^{70}H^{42}O^{14} = \beta + \gamma$.
Résine β... $C^{40}H^{24}O^{9}$
Résine γ... $C^{30}H^{24}O^{5}$

[2] La composition de cette résine est fort rapprochée de celle de la résine α du baume de Tolu, § 1695.

[3] Suivant M. Cahours, on obtient, par la distillation sèche du benjoin, une huile que la potasse transforme complétement en acide benzoïque. M. Deville pense que cette huile est du benzoate d'éthyle (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] III, 192).

contenant souvent des débris d'écorces. Quelquefois il est formé d lames blanches et opaques, en forme d'amandes empâtées da une masse rougeâtre opaque, à cassure inégale et écailleuse; l'état récent, il exhale une odeur d'amandes amères. Il possède u saveur d'abord douce et balsamique, mais qui finit par irriter fo tement la gorge. Il se fond au feu, et dégage des fumées d'aci benzoïque.

Il se compose de différentes résines α, β et γ, d'acide benzoïq et d'une petite quantité d'une huile volatile. On ne peut pas expulser par la chaleur tout l'acide benzoïque; mais celui-ci p s'extraire en totalité par les carbonates alcalins bouillants.

Unverdorben sépare les résines de la manière suivante : il épu le benjoin en poudre par un excès de carbonate de soude bouill qui s'empare de l'acide benzoïque et de la résine γ, précipite p l'acide chlorhydrique la solution alcaline, et reprend le précip par l'eau bouillante; celle-ci ne dissout que l'acide benzoïque, laisse la résine γ à l'état insoluble. La partie du benjoin, insolu dans le carbonate de soude, est ensuite lavée, desséchée et m en digestion avec de l'éther : celui-ci dissout la résine α, et la la résine β à l'état insoluble.

En procédant comme on vient de le dire, M. Émile Kop trouvé la composition suivante pour deux échantillons différe de benjoin :

	I	II
Acide benzoïque.	14,0	14,5
Résine α, soluble dans l'éther.	52,0	48,0
Résine β, soluble seulement dans l'alcool. .	25,0	28,0
Résine γ, soluble dans le carbonate de soude.	3,0	3,5
Résine brune déposée par l'éther.	0,8	0,5
Impuretés.	5,2	5,5

Suivant le même chimiste, la composition du benjoin est m variable : les larmes blanches ne sont formées que de résine α, contiennent de 8 à 12 p. c. d'acide benzoïque, tandis que les p ties brunes contiennent les deux résines α et β, et jusqu'à 15 p. d'acide. (Unverdorben y a trouvé 18 p. c. d'acide.)

La résine α est fort soluble dans l'éther, et l'alcool, insolu dans l'huile de naphte. Elle ne précipite pas la solution alcooli de l'acétate de cuivre. Elle est fort soluble dans la potasse, et i soluble dans l'ammoniaque.

ivant M. Van der Vliet, la résine α ne serait qu'un mélai
e β et de résine γ, car on parvient à la dédoubler en ces
s par une ébullition prolongée avec une solution de
e de soude.

ici d'ailleurs les nombres que la résine α a donnés à l'anal

	Van der Vliet [1].		Mulder.
Carbone. . .	72,9	71,8	73,1
Hydrogène. .	7,2	7,1	7,3

résine β est brunâtre, soluble dans l'alcool bo
dans l'éther et les huiles essentielles, soluble d
ution alcolique précipite l'
pas l'acétate de cuivre. El

	Van der Vliet.		Mulder.
Carbone. . .	71,1	71,0	71,7
Hydrogène. .	6,2	6,3	6,9

résine γ est soluble dans l'alcool, peu soluble dan
ble dans l'huile de naphte. Sa solution alcooli
ite de plomb, mais elle ne précipite pas l'acétate de c
dissout dans la potasse. Elle renferme :

	Van der Vliet.		Mulder.
Carbone. . .	73,2	73,2	73,2
Hydrogène. .	8,6	8,4	8,6

rsqu'on distille doucement le mélange des résines de benjoin, débarrassées d'acide benzoïque, on obtient, suivant M. Émile , 1° une matière grasse onctueuse, qui paraît être la matière nte du benjoin; 2° une matière cristalline, en partie dissoute un liquide huileux. Ce liquide est d'abord incolore ou légèt rosé, mais, vers la fin de l'opération, il s'épaissit et se colore us en plus; il est composé en grande partie d'hydrate de yle [2]; la matière cristalline n'est que de l'acide benzoïque.

Van der Vliet représente les résines du benjoin par les formules suivantes qui nt de tout contrôle :

Résine α.. $C^{70}H^{42}O^{14} = \beta + \gamma$.
Résine β... $C^{40}H^{21}O^{9}$
Résine γ... $C^{30}H^{21}O^{5}$

composition de cette résine est fort rapprochée de celle de la résine α du baume , § 1695.

vant M. Cahours, on obtient, par la distillation sèche du benjoin, une huile que la transforme complétement en acide benzoïque. M. Deville pense que cette huile benzoate d'éthyle (*Ann. de Chim. et de Phys.* [3] III, 192).

L'action de l'acide nitrique sur les résines de benjoin est extrêmement énergique, surtout au commencement. La matière se boursoufle, jaunit en dégageant beaucoup de vapeurs nitreuses, et l'on obtient une masse jaune-orangé, cassante, très-poreuse, d'une saveur extrêmement amère. Elle est un mélange de plusieurs substances qu'il est difficile de séparer. Si on la traite par de nouvelles quantités d'acide nitrique, on recueille à la distillation un liquide acide contenant de l'acide benzoïque, de l'hydrure de benzoïle et de l'acide cyanhydrique. Le résidu renferme beaucoup d'acide picrique, ainsi que de l'acide benzoïque amorphe (§ 1516[b]).

L'acide sulfurique concentré dissout les résines de benjoin en se colorant en rouge cramoisi; par l'eau, la majeure partie de la résine se reprécipite avec une couleur violette; la liqueur aqueuse donne un sel de chaux soluble, si on la sature par la craie.

Le benjoin s'emploie pour la préparation de l'acide benzoïque. Il entre dans la composition du baume du Commandeur et dans celle des clous fumants; on en fait aussi une teinture alcoolique appelée *lait virginal.*

§ 1516[d]. On trouve dans le commerce, sous le nom de *gomme jaune* (yellow gum), une espèce de résine qui suinte de l'écorce d'une liliacée, le *Xanthorrhœa hastilis*, arbre qu'on rencontre fréquemment dans la Nouvelle-Hollande, et notamment dans les environs de Sidney. Cette résine est d'une saveur légèrement astringente et aromatique, comme le benjoin; son odeur est aussi fort agréable. Elle dégage, quand on la chauffe, une odeur suave comme le baume de Tolu.

Selon les observations de M. Stenhouse[1], elle renferme une petite quantité d'une huile essentielle; de plus, on y trouve de l'acide cinnamique, avec une petite quantité d'acide benzoïque.

Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et l'éther. Sa solution alcoolique laisse, par l'évaporation, un vernis incristallisable.

Traitée par l'acide nitrique moyennement concentré, elle fournit beaucoup d'acide picrique.

Soumise à la distillation sèche, elle donne une quantité assez notable d'une huile pesante, soluble dans la potasse, et qui présente les caractères de l'hydrate de phényle; en même temps il

[1] STENHOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVII, 81.

se une petite quantité d'une huile indifférente, qui paraît être la benzine ou du cinnamène.

Dérivés métalliques de l'acide benzoïque. Benzoates.

§ 1517. L'acide benzoïque est un acide monobasique; ses sels neutres se représentent par la formule générale :

$$C^{14}H^5MO^4 = C^{14}H^5O^3,MO.$$

La plupart des benzoates sont solubles dans l'eau et l'alcool; leur dissolution aqueuse donne, par les acides minéraux et par plusieurs acides organiques, un précipité cristallin d'acide benzoïque.

Soumis à la distillation sèche, les benzoates à base d'alcali ou de terre alcaline, donnent de la benzine (§ 1337), de la benzophénone (§ 1510), des hydrocarbures solides (§ 1512), isomères de la naphtaline, etc.

Benzoates d'ammoniaque. — α. Le *sel neutre* s'obtient lorsqu'on dissout l'acide benzoïque à chaud dans l'ammoniaque concentrée; il cristallise par le refroidissement de la liqueur. Il est extrêmement soluble dans l'eau. Il s'humecte à l'air, et perd de l'ammoniaque en se desséchant de nouveau, et en passant à l'état de bibenzoate.

Le *sel acide* s'obtient en gros cristaux par l'évaporation spontanée de la solution du sel neutre; il est moins soluble dans l'eau que ce dernier. Lorsqu'on fait bouillir la solution du benzoate d'ammoniaque neutre, il se dégage de l'ammoniaque, et le bibenzoate se prend, par le refroidissement, soit en barbes de plume, soit en grains ou en aiguilles, suivant que l'abaissement de la température est lent ou brusque.

Lorsqu'on distille à plusieurs reprises le benzoate d'ammoniaque neutre, il perd de l'eau et se convertit en cyanure de phényle (benzonitrile, § 206) :

$$\underset{\text{Benz. d'ammon.}}{C^{14}H^5(NH^4)O^4} = 4\ HO + \underset{\text{Cyan. de phényle.}}{C^{14}H^5N}.$$

Lorsqu'on fait passer du benzoate d'ammoniaque sur de la baryte chauffée au rouge, il se produit de la benzine ainsi qu'un hydrocarbure (§ 1512) isomère de la naphtaline.

Benzoates de potasse. — α. Le *sel neutre*, $C^{14}H^5KO^4$ + aq. (?), cristallise difficilement, sous forme d'aiguilles semblables à des barbes de plume; sa solution grimpe sur le bord des vases qui la renferment. Lorsqu'on fait cristalliser le sel dans l'alcool, qui ne

le dissout d'ailleurs qu'en petite quantité, il se prend en une m semblable à du suif[1].

Lorsqu'on le distille à l'état sec avec de la chaux potass donne de la benzine, ainsi qu'un hydrocarbure (§ 1512) iso de la naphtaline. Il se produit également de la benzine par la d lation d'un mélange de benzoate de potasse et d'acide arsé (Darcet).

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une dissolution de zoate de potasse, rendue fortement alcaline, il se dégage d cide carbonique, et l'on obtient un acide chloré, $C^{14}H^5ClO^4$ (§ 1

β. Le *sel acide*[2], $C^{14}H^5KO^4,C^{14}H^6O^4$, s'obtient, comme pr secondaire, dans la préparation de l'acide acétique anhydre (§ au moyen du chlorure de benzoïle et de l'acétate de potasse trouve dans le résidu, et résulte de l'action de l'acide ben anhydre sur l'excès de l'acétate employé. Lorsqu'on délaye dans le résidu, ordinairement coloré, de la réaction du chlor benzoïle et de l'acétate de potasse, on obtient une masse ins ou du moins très-peu soluble, laquelle, convenablement lavée séchée, se dissout dans beaucoup d'alcool bouillant, et s'y d par le refroidissement, en belles lames incolores, nacrées, réaction acide, très-peu solubles dans l'eau froide, assez so dans les liqueurs alcalines; leur solution dans les alcalis pré de l'acide benzoïque par les acides minéraux.

Benzoate de soude. — Il cristallise en aiguilles qui s'effleur légèrement. Il est peu soluble dans l'alcool, même bouillan

Benzoate de lithine. — Il est très-soluble dans l'eau, et se sèche en une masse saline, déliquescente, et incristallisable.

Benzoate de baryte, $C^{14}H^5BaO^4$. — Il forme des cristaux laires, ne s'altère pas à l'air, se dissout difficilement dans froide, et plus facilement dans l'eau bouillante.

Benzoate de strontiane. — Il se comporte comme le sel préc et ne s'effleurit pas à l'air.

Benzoate de chaux, $C^{14}H^5CaO^4 + 4$ aq. — Il s'obtient tan cristaux semblables à des barbes de plume, tantôt en gra

[1] Suivant M. Grégory (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVII, 125), le ben potasse qu'on obtient en traitant l'essence d'amandes amères par une dissolutio que de potasse, est fort soluble dans l'alcool et y cristallise aisément, tandis que sel préparé avec l'acide benzoïque est fort peu soluble dans l'alcool et y crista autrement. On ne connaît pas la cause de cette différence.

[2] Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], XXXVII, 312.

it à l'air, se dissout dans 20 parties d'eau froide et dans
ntité beaucoup moindre d'eau bouillante. Lorsqu'on sou-
el à la distillation sèche, il donne de la benzophénone
), de la benzine, et des hydrocarbures (§ 1512) isomères
phtaline.

ate de magnésie. — Il est très-soluble dans l'eau, et cristal-
iguilles semblables à des barbes de plume et efflorescentes.

ate d'alumine. — Sa solution concentrée se prend en une
ristalline par le refroidissement. Quoiqu'il soit assez so-
ns l'eau, il se précipite facilement quand on mêle ensemble
tions un peu concentrées d'un sel d'alumine et de benzoate
sse.

oates de glucine. — Le *sel neutre* est soluble, et ne se précipite
id ni à chaud, quand on mêle le sulfate de glucine neutre
e solution de benzoate de potasse. Lorsqu'on abandonne la
à l'évaporation spontanée, il s'y dépose des cristaux ayant
fait l'aspect de l'acide benzoïque, et qui ne renferment
trace de glucine; la masse se prend ensuite en une gelée
aît être un *sous-sel.*

oate d'yttria. — Il est insoluble dans l'eau. Produit par voie
ble décomposition, il constitue un précipité caillebotté.

oate de zircone. — Il se précipite sous la forme d'une masse
latineuse, qui ne se dissout pas à l'ébullition.

oate de thorine. — Il ressemble au sel précédent.

oate de cérium. — Précipité caillebotté.

oate de zinc. — Sel incolore, soluble et cristallisable.

oate de cobalt. — Sel rouge, soluble et cristallisable.

oate de nickel. — Sel vert, soluble et cristallisable.

oate de cuivre, $C^{14}H^{5}CuO^{4} + x$ aq. — C'est un précipité
ii verdit par la dessiccation, en perdant son eau de cristalli-
Il cristallise à chaud, dans l'acide acétique étendu, sous la
le prismes verts. Lorsqu'on chauffe le benzoate de cuivre
il donne plusieurs produits parmi lesquels on remarque le
te de phényle (§ 1522), tandis que le résidu renferme du sa-
de cuivre.

oates de fer. — α. *Sel ferreux.* Il cristallise en aiguilles qui
rissent et deviennent jaunes à l'air; il est soluble dans l'eau
l'alcool.

ls ferriques. Le sel neutre forme des aiguilles jaunes, qui

se dissolvent dans l'eau et l'alcool, en laissant un sous-sel. On obtient aussi un sous-benzoate de fer en précipitant le chlorure ferrique avec un benzoate, additionné d'un excès d'alcali.

Benzoate de manganèse. — Il cristallise en aiguilles transparentes, inaltérables à l'air, solubles dans 20 p. d'eau froide, peu solubles dans l'alcool.

Benzoate de chrome. — Les sels chromiques ne sont pas précipités par le benzoate de potasse.

Le *benzoate chromeux*[1], $C^{14}H^5CrO^4$ (à 100°), est un précipité rouge-grisâtre clair qu'on obtient avec le protochlorure de chrome; il perd de l'eau par la dessiccation à 100°, en devenant bleuâtre.

Benzoate d'urane. — Le benzoate de potasse ne précipite pas les sels d'urane.

Benzoate de bismuth. — Précipité blanc. D'après Trommsdorff, il se dissout à chaud dans un excès d'acide benzoïque, et cristallise, par le refroidissement, en aiguilles qui se dissolvent dans l'eau et l'alcool, en laissant un léger résidu d'oxyde de bismuth.

Benzoates d'étain. — Précipités blancs qu'on obtient, par double décomposition, avec les sels stanneux et les sels stanniques.

Benzoate de plomb, $C^{14}H^5PbO^4 + aq$. — Il constitue une poudre blanche qui cristallise en paillettes dans l'acide acétique bouillant. Il renferme 3,79 p. c. d'eau = 1 atome, qu'il perd à 100°.

On obtient aussi un *sous-sel* insoluble avec le sous-acétate de plomb et le benzoate de potasse.

Lorsqu'on distille le benzoate de plomb, il passe une petite quantité d'acide benzoïque, mélangé d'une huile odorante; le produit ne renferme pas de benzoate de phényle (Stenhouse).

Benzoate d'argent, $C^{14}H^5AgO^4$. — Précipité blanc et caillebotté qu'on obtient par double décomposition. L'eau bouillante le dissout; la solution le dépose, par le refroidissement, sous la forme d'écailles blanches, exemptes d'eau de cristallisation.

Le brome transforme le benzoate d'argent en acide bromobenzoïque (§ 1525) et en bromure d'argent.

Benzoates de mercure. — α. *Sel mercureux.* Précipité caillebotté, quelquefois cristallin.

β. *Sel mercurique.* Précipité blanc, peu soluble dans l'eau et l'alcool. L'ammoniaque paraît le convertir en benzoate de trimercurammonium, $C^{14}H^5(NHHg^3)O^4 + 2\ aq$.

[1] Moberg, *Ann. der Chem u. Pharm*, LXVIII, 307.

Dérivés méthyliques, éthyliques.... phényliques.... de l'acide benzoïque. Éthers benzoïques.

§ 1518. Les éthers benzoïques représentent des benzoates dont le métal est remplacé par son équivalent de méthyle, d'amyle ou de phényle :

Benzoate de méthyle. . $C^{16}H^{8}O^{4}$. $= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2}.O \\ C^{2}H^{3}.O \end{matrix}\right\}$

Benzoate d'éthyle. . . $C^{18}H^{10}O^{4}$ $= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2}.O \\ C^{4}H^{5}.O \end{matrix}\right\}$

Benzoate d'amyle. . . $C^{24}H^{16}O^{4}$. $= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2}.O \\ C^{10}H^{11}.O \end{matrix}\right\}$

Benzoate de phényle. . $C^{26}H^{10}O^{4}$. $= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2}.O \\ C^{12}H^{5}.O \end{matrix}\right\}$

§ 1519. *Benzoate de méthyle*, ou éther méthyl-benzoïque, $C^{16}H^{8}O^{4}$. — Ce corps s'obtient en distillant 2 p. d'acide benzoïque, 2 p. d'acide sulfurique, 1 p. d'esprit de bois, et en précipitant par l'eau le produit de la distillation. On le prépare aussi en distillant un mélange de benzoate de soude et de sulfate de méthyle.

C'est un corps huileux, incolore, doué d'une odeur balsamique agréable; sa densité est égale à 1,10 à la température de 17°. Il bout à 198°,5. Il est presque insoluble dans l'eau. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,717.

Il absorbe le chlore; quand on chauffe le produit dès que l'absorption est complète, il se dégage de l'acide chlorhydrique mêlé d'un peu de chlorure de méthyle; peu à peu ces produits cessent de se développer, et vers 194° il passe du chlorure de benzoïle; il ne faut pas chauffer au delà de 105°, car le résidu noircirait et le produit de la distillation serait très-coloré; le résidu est un mélange d'acide benzoïque, de benzoate de méthyle et probablement de benzoate de méthyle chloré.

Lorsqu'on fait passer le benzoate de méthyle sur de la chaux chauffée au rouge, il se produit de la benzine entre autres produits.

§ 1520. *Benzoate d'éthyle*, ou éther benzoïque, $C^{18}H^{10}H^{4}$. — On le prépare en distillant un mélange de 4 p. d'alcool ordinaire, 2 p.

[1] Dumas et Péligot (1834), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVIII, 50. — Malaguti, *Id.*, LXX, 387.

d'acide benzoïque cristallisé, et 1 p. d'acide chlorhydrique concentré; on peut éthérifier presque tout l'acide benzoïque en cohobant le produit plusieurs fois; on change de récipient dès que le liquide qui passe se trouble par l'addition de l'eau. On purifie le produit par des lavages à l'eau et au carbonate de soude; la purification se complète par une rectification sur du massicot.

L'acide benzoïque seul n'éthérifie pas l'alcool avec le concours de la chaleur; mais il suffit d'ajouter à la solution saturée à chaud quelques gouttes d'acide chlorhydrique (ou mieux, d'alcool saturé d'acide chlorhydrique), pour que la liqueur, abandonnée pendant huit à quinze jours à une douce chaleur, se transforme presque entièrement en benzoate d'éthyle. Celui-ci se sépare ensuite par l'addition de l'eau, et se purifie comme précédemment (Liebig).

Un autre procédé consiste à mettre du chlorure de benzoïle en contact avec de l'alcool absolu : les deux corps s'échauffent et dégagent d'épaisses fumées d'acide chlorhydrique. Quand la réaction est terminée, on ajoute de l'eau au produit : le benzoate d'éthyle se sépare ainsi sous forme huileuse. On le lave à l'eau, et, après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium, on le soumet à la rectification (Liebig et Woehler).

L'huile la moins volatile qui se produit dans la distillation sèche de la résine de Tolu est aussi constituée par du benzoate d'éthyle. On chauffe lentement à 200° l'huile brute provenant de cette distillation, de manière à en chasser tout le toluène; on la distille alors plusieurs fois seule, en ne recueillant que les deux premiers tiers (le résidu se prend ordinairement en masse par de l'acide benzoïque); enfin on la chauffe doucement avec du massicot, et on la rectifie seule (Deville).

Le benzoate d'éthyle est incolore, et possède une odeur aromatique fort agréable; sa densité est de 1,0539 à 10°,5. Il bout à 209°, et distille sans altération; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,07. Il est insoluble dans l'eau froide, mais il s'y dissout un peu à chaud. Il se dissout dans l'alcool en toutes proportions; il dissout beaucoup d'acide benzoïque, et, quand il en est saturé, il se fige à 21°.

[1] Scheele, *Opuscula*, II, 141. — Thénard, *Mém. d'Arcueil*, II, 8. — Dumas et Boullay, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXVII, 20. — Woehler et Liebig, *ibid.*, LI, 799. — Liebig, *ibid.*, LXV, 351. — Malaguti, *ibid.*, LXX, 374. — Deville, *ibid.*, [3] III, 188. *Thèse présentée pour le doctorat en médecine*, en 1843, p. 35.

La potasse aqueuse le convertit peu à peu en alcool et en benzoate de potasse. La chaux potassée absorbe le benzoate d'éthyle en brunissant et en dégageant de la chaleur; quand on élève la température, il se dégage de l'hydrogène; le résidu consiste en un mélange de benzoate et d'acétate alcalins (Dumas et Stas).

Le massicot attaque le benzoate d'éthyle par des distillations réitérées (Deville).

L'ammoniaque gazeuse est absorbée par le benzoate d'éthyle, et développe une matière blanche, mamelonnée; celle-ci se résout, au contact de l'eau, en ammoniaque et en benzoate d'éthyle; les alcalis favorisent cette réaction. Lorsqu'on abandonne, pendant quelques mois, du benzoate d'éthyle et de l'ammoniaque un peu concentrée dissous l'un dans l'autre, on obtient de beaux cristaux de benzamide (Deville). En chauffant le benzoate d'éthyle avec de l'ammoniaque dans un tube fermé, à une température supérieure à 100°, on obtient aisément de la benzamide (Dumas, Malaguti et Leblanc).

L'acide nitrique attaque vivement le benzoate d'éthyle, et le convertit en acide benzoïque et en une autre substance jaune, amorphe.

Lorsqu'on distille le benzoate d'éthyle sur du chlorure de zinc fondu, il dégage beaucoup de chlorure d'éthyle, et donne du benzoate de zinc : celui-ci se décompose à son tour à une température plus élevée, en produisant de l'acide benzoïque, mélangé de benzone, Gerhardt) :

$$\underset{\text{Benz. d'éthyle.}}{C^{18}H^{10}O^4} + \underset{}{ZnCl} = \underset{\text{Chlor. d'éth.}}{C^4H^5Cl} + \underset{\text{Benz. de zinc.}}{C^{14}H^5Zn\,O^4}.$$

Le perchlorure de phosphore n'attaque pas le benzoate d'éthyle (Cahours).

Le chlore n'agit sur le benzoate d'éthyle qu'à une température voisine de 70° : il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'éthyle, et l'on obtient une huile composée de chlorure de benzoïle et d'une substance[1] qui se décompose à la distillation, en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Le sodium n'agit pas à la température ordinaire sur le benzoate

[1] M. Malaguti considère cette substance comme renfermant $C^{14}H^5O^2Cl$, $C^4H^3Cl^2O$ (combinaison de chlorure de benzoïle et d'oxyde d'éthyle bichloré). Analyse : carbone, 41,9-42,7; hydrog., 3,4-3,5-3,4; chlore, 42,8-42,4-42,3. Il ne me paraît pas bien établi que cette substance soit un composé défini.

d'éthyle; l'attaque n'a lieu qu'entre 70° et 80°; l'éther benzoïq brunit, et se solidifie alors peu à peu, sans qu'il se dégage au gaz. Si l'on reprend par l'éther le produit de la réaction, il se pare une masse saline composée d'éthylate et de benzoate de tasse, tandis que l'éther dissout une huile que la potasse (sur alcoolique) décompose en benzoate et en un autre sel de pota dont l'acide (*acide hypobenzoïleux* de MM. Loewig et Weidma est résinoïde, brun-jaunâtre, de la consistance de la térébenth entièrement insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éth

§ 1521. *Benzoate d'amyle*[1], ou éther amyl-benzoïque, $C^{26}H$ — Huile bouillant entre 252 et 254°, qu'on obtient en disti 1 p. d'alcool amylique et 2 p. d'acide sulfurique avec du benz de potasse.

§ 1522. *Benzoate de phényle*[1], ou benzophénide, $C^{26}H^{10}O^{4}$ Ce corps[1] se produit, selon MM. Laurent et Gerhardt, par la r tion du chlorure de benzoïle et de l'acide phénique. Sui MM. List et Limpricht, il constitue la matière neutre qui a obtenue par M. Ettling en décomposant le benzoate de cuivre l'action de la chaleur. Il se forme également par la distillation s du benzoate de salicyle (Gerhardt).

Pour obtenir le benzoate de phényle, on chauffe légèrement mélange d'acide phénique et de chlorure de benzoïle, tant qu' dégage de l'acide chlorhydrique. Le produit abandonné se conc entièrement en une masse cristalline; on traite celle-ci par un mél d'alcool et d'éther qui dépose alors, par l'évaporation spontanée, aiguilles de benzoate de phényle. Ordinairement, il se sépare bord une certaine quantité d'une matière huileuse qui paraît n' qu'un peu d'éther benzoïque tenant en dissolution du benzoat phényle et provenant de l'action de l'alcool sur l'excès de chlo de benzoïle, employé dans cette préparation.

Lorsqu'on chauffe à 220° environ le benzoate de cuivre p tement sec, il diminue considérablement de volume, dégag

[1] Loewig et Weidmann, *Ann. de Poggend.*, L, 95; en extrait, *Ann. der Ch Pharm.*, XXXVI, 297. — Ces chimistes représentent leur acide hypobenzoïleux formule $C^{14}H^{6}O^{7}/_{2}$, évidemment inadmissible. (Analyse : carbone, 76,67; hydr 5,60).

[2] Rieckher (1847), *Journ. f. prakt. Pharm.*, XIV, 1.

[3] Ettling (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 87. — Stenhouse, *ibid.*, 91. — Laurent et Gerhardt, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 429. — L Limpricht, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 556.

rbonique (mélangé d'un peu d'oxyde de carbone
it huileux qui cristallise en plus grande partie p
nent, et finit par laisser un résidu rouge brun. La p
possède l'odeur de la naphtaline (de l'acide phén
mpose de benzoate de phényle, d'acide b
ite quantité d'une matière huileuse indétermin
du salicylate cuivreux et du cuivre métallique. On tr
par une lessive faible de potasse, le produit de la distil-
le benzoate de phényle vient alors surnager sous la forme
ile incolore qui se concrète par le refroidissement. On pu-
e-ci par la cristallisation dans l'alcool chaud.
tillation sèche du benzoate de salicyle (acide benzo-sali-
anhydre, § 1603) donne, à part quelques produits so-
ns la potasse, un corps insoluble qui présente aussi les
es du benzoate de phényle.
nzoate de phényle cristallise en prismes rhomboïdaux d'en-
o°, terminés en pointes, ondulés, incolores, durs et très-
. Il fond à 70°, et se prend, par le refroidissement, en une
diée. Il bout à une température supérieure, et paraît distiller
ration. Son odeur rappelle celle du géranium; à chaud,
ent citronnée.
insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et très-soluble
ther; la solution alcoolique est précipitée par l'eau en
blancs.
insoluble dans l'ammoniaque bouillante; il y surnage sous
e d'une huile qui se dépose par le refroidissement et se
e ensuite. Il ne se dissout pas non plus dans la potasse
te; mais, quand on le chauffe avec de l'hydrate de potasse
'y combine. Le produit dissous dans l'eau donne par les
e l'hydrate de phényle huileux, ainsi que de l'acide ben-

de sulfurique concentré exerce sur le benzoate de phényle
ion semblable à celle de l'hydrate de potasse : il le dissout
it à froid, et l'eau précipite alors de la dissolution des flo-
acide benzoïque; il reste de l'acide phényl-sulfurique en
ion.
de chlorhydrique bouillant n'exerce sur lui aucune action
.
de nitrique concentré et bouillant jaunit le benzoate de

phényle; la matière fond, mais on remarque à peine des vap rouges, et la matière ne paraît pas s'attaquer.

Le brome attaque le benzoate de phényle, avec dégage d'acide bromhydrique. Le produit constitue des aiguilles fusibles, fort solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'

Le *benzoate de phényle chloré*[1], $C^{26}H^{9}ClO^{4}$, se produit par tion du chlore sur le benzoate de phényle. Lorsqu'on sature p courant de chlore ce corps maintenu en fusion, il se colore en j et se transforme en un dérivé chloré, qui se mélange avec un liquide chloré. On l'exprime, et on le fait cristalliser dans l'é On obtient ainsi des cristaux aplatis, doués d'une odeur faible blable à celle du chlorure de carbone, et fusibles à 87°. Par la mation, ils donnent des prismes quadrilatères aplatis, sembl au chlorate de potasse. Chauffés avec une dissolution alcooliq potasse, ces cristaux donnent du benzoate de potasse, du chlor de potassium et un peu d'éther benzoïque; en même temps forme une certaine quantité d'une résine particulière.

Benzoate de binitrophényle[2], ou benzophénide binitré, $C^{26}H^{8}(N$ O^{4}. — On délaye de l'acide binitrophénique (hydrate de binitro nyle) dans le chlorure de benzoïle de manière à noyer entière les cristaux dans la liqueur huileuse; on chauffe ensuite douce et tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Il faut évite chauffer trop longtemps pour ne pas altérer le produit. On t celui-ci par l'ammoniaque étendue et bouillante, pour extr l'acide qui n'aurait pas été attaqué; on lave à l'alcool froid, et fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Le produit se dépose alors en paillettes rhombes de cou jaune. Il est insoluble dans l'eau est presque insoluble dans l'al froid. Il est assez soluble dans l'éther à chaud.

La potasse bouillante le dissout en partie en se colorant en ja

Benzoate de trinitrophényle[3], ou benzophénide trinitré, C $(NO^{4})^{3}O^{4}$. — On opère, comme précédemment, en traitant l'a picrique ou trinitrophénique (hydrate de trinitrophényle) pa chlorure de benzoïle. On traite le produit par l'alcool froid, qu'à ce que ce liquide s'écoule presque incolore, et l'on fait cris liser dans l'alcool bouillant.

[1] STENHOUSE (1845), *loc. cit.*
[2] LAURENT et GERHARDT (1849), *loc. cit.*
[3] LAURENT et GERHARDT (1849), *loc. cit.*

Le benzoate de trinitrophényle se dépose alors presque immédiatement en paillettes rhombes d'un jaune doré, très-brillantes, moins solubles encore dans l'alcool froid que le benzoate de binitrophényle.

Le benzoate de trinitrophényle fond par la chaleur, et se prend, par refroidissement, en une masse cristalline. Si l'on chauffe plus haut, il se fonce en couleur, et déflagre subitement à la manière des sels nitrés.

Il est insoluble dans l'eau bouillante; il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble à chaud.

Bouilli avec de l'ammoniaque, il se colore en jaune, mais la plus grande partie de la matière résiste à l'attaque. La potasse bouillante le dissout en se colorant en rouge jaunâtre foncé; les acides éclaircissent la solution en précipitant des flocons cristallins.

Dérivés chlorés de l'acide benzoïque.

§ 1523. Lorsqu'on fait agir du chlore sur l'acide benzoïque, sous l'influence des rayons solaires, on obtient des dérivés plus ou moins chlorés[1] dont il est fort difficile d'effectuer la séparation; suivant la durée de la réaction, il se produit ainsi des mélanges d'acide monochloré, d'acide bichloré et d'acide trichloré. On obtient des mélanges semblables en traitant l'acide benzoïque par du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique, ou l'acide benzamique par le chlorure de chaux.

M. Chiozza[2] a le premier obtenu à l'état de pureté l'acide benzoïque monochloré par la métamorphose de l'acide salicylique, sous l'influence du perchlorure de phosphore.

En présence d'un excès d'alcali, l'acide benzoïque éprouve de la part du chlore une décarburation partielle, pour donner un dérivé chloré de l'acide oxyphénique (§ 1396).

§ 1524. *Acide chlorobenzoïque*, $C^{14}H^{5}ClO^{4}$. — Lorsqu'on met l'acide salicylique en présence du perchlorure de phosphore, le mélange ne tarde pas à se liquéfier avec dégagement de chaleur. Le produit étant soumis à la distillation, on remarque que la température s'élève rapidement; il se dégage de l'acide chlorhydrique

[1] Herzog, *Arch. f. Pharmac.*, XXIII, 279. — Stenhouse, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LV, 1. — Field, *ibid.*, LXV, 55.

[2] Chiozza (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVI, 102.

pendant toute la durée de l'opération, et en même temps il forme un léger sublimé; enfin il arrive un moment où la ma noircit et se boursoufle, en laissant pour résidu un char très-léger. En rectifiant le produit de cette distillation, et en recueillant que ce qui passe entre 200 et 250°, on obtient chlorure de chlorobenzoïle (§ 1546) que l'eau bouillante conve immédiatement en acide chlorhydrique et en acide chlorob zoïque.

A l'état de pureté, l'acide chlorobenzoïque se présente a la forme de belles aiguilles brillantes, fort semblables à celle l'acide salicylique, dont il se distingue aisément en ce qu'il ne lore pas en violet les persels de fer. Il se dissout abondam dans l'eau bouillante; une solution saturée à l'ébullition se pr par le refroidissement, en une masse de très-belles aiguilles. point de fusion est de quelques degrés supérieur à celui de l'a benzoïque. Il se sublime sans altération.

Le *sel d'ammoniaque* est fort soluble.

Le *sel de baryte*, $C^{14}H^{4}BaClO^{4}$, est très-soluble dans l'eau; le refroidissement d'une solution concentrée, il se prend en masse de cristaux radiés, ou en petits mamelons d'un blanc éc tant.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{4}AgClO^{4}$, s'obtient en ajoutant une so tion de nitrate d'argent à une solution bouillante de chloro zoate d'ammoniaque; il se précipite alors en petits cristaux se rassemblent immédiatement au fond du vase; la liqueur nageante donne, par le refroidissement, des cristaux arrondis volume plus considérable.

Dérivés bromés de l'acide benzoïque.

§ 1525. *Acide bromobenzoïque*[1], $C^{14}H^{5}BrO^{4}$. — Cet s'obtient par l'action du brome sur le benzoate d'argent. place du brome dans un petit tube ouvert, et on l'abandonne du benzoate d'argent, le tout étant renfermé dans un bocal. vapeurs de brome sont alors absorbées par le sel d'argent, e décomposent peu à peu; l'action est achevée dès qu'on obse des vapeurs rougeâtres. On traite la masse par l'éther, qui diss

[1] Peligot (1838), *Compt. rend. de l'Acad.*, III, 9; traduction, *Ann. der Chem. Pharm.*, XXVIII, 246. — Laurent, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXX, 329; XXXII,

§ 1527. Les *nitrobenzoates* sont en grande partie solubles dans l'eau et l'alcool, et peuvent s'obtenir cristallisés. Ils explosionnent par l'action de la chaleur, et dégagent de la nitrobenzine en se charbonnant. On les obtient soit directement, soit par double décomposition.

Le *sel d'ammoniaque* neutre, obtenu par la saturation de l'acide nitrobenzoïque avec de l'ammoniaque, dégage de l'ammoniaque lorsqu'on évapore sa solution. Il dépose ensuite des aiguilles brillantes d'un *sel acide*, $C^{14}H^{4}(NH^{4})(NO^{4})O^{4}$, $C^{14}H^{5}(NO^{4})O^{4}$; celui-ci peut être sublimé si on le chauffe avec précaution. Lorsqu'on maintient pendant longtemps en fusion le nitrobenzoate d'ammoniaque, il se produit de la nitrobenzamide (Field).

Le *sel de potasse*, obtenu directement par la saturation de l'acide nitrobenzoïque, donne, par la concentration, de petites aiguilles. Il fond par la chaleur, et se décompose à une température élevée en projetant des étincelles et en se boursouflant; en même temps il dégage beaucoup de benzine.

Le *sel de soude* est déliquescent, et cristallise difficilement en petits grumeaux. Il se comporte à la chaleur comme le sel de potasse.

Le *sel de baryte*, $C^{14}H^{4}Ba(NO^{4})O^{4} + 4$ aq., forme des cristaux brillants qui renferment 13 p. c. = 4 atomes d'eau. Il noircit par la chaleur, dégage de la nitrobenzine, et prend feu en explosionnant.

Le *sel de strontiane*, $C^{14}H^{4}Sr(NO^{4})O^{4} + 2$ aq. (?) forme des cristaux mats, groupés en faisceaux.

Le *sel de chaux*, $C^{14}H^{4}Ca(NO^{4})O^{4} + 2$ aq., forme de petites aiguilles, douées de peu d'éclat, qui ne commencent à dégager qu'à 130° 9 p. c. = 2 atomes d'eau de cristallisation.

Le *sel de zinc* neutre renferme $C^{14}H^{4}Zn(NO^{4})O^{4} + 5$ aq. Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de zinc à une solution de nitrobenzoate d'ammoniaque avec excès d'acide, il se produit un précipité gélatineux qui constitue un sous-sel, $2\,C^{14}H^{4}Zn(NO^{4})O^{4}$, $6\,ZnO$. Si l'on évapore la liqueur filtrée, on obtient des lames de sel neutre, ayant la composition indiquée.

Le *sel de manganèse*, $C^{14}H^{4}Mn(NO^{4})O^{4} + 4$ aq., constitue des cristaux incolores, qu'on obtient en évaporant un mélange de nitrobenzoate d'ammoniaque acide et de sulfate de manganèse.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^{4}Cu(NO^{4})O^{4} +$ aq., constitue une poudre bleue qui se précipite, par le refroidissement, lorsqu'on ajoute

goutte à goutte une solution d'acétate de cuivre à une solu chaude d'acide nitrobenzoïque.

Le *sel de fer* (ferricum) renferme $C^{14}H^4fe(NO^4)O^4$. L' nitrobenzoïque ne dissout pas l'oxyde ferrique à l'ébull Pour obtenir un nitrobenzoate ferrique, il faut mélange solution de chlorure ferrique avec une solution bouillan cide nitrobenzoïque; le nitrobenzoate ferrique se précipite sous la forme d'une poudre volumineuse, couleur de Ce sel est insoluble, même dans l'eau bouillante. Il est sol

Le *sel de plomb* renferme $C^{14}H^4Pb(NO^4)O^4$. On l'obtient en sant du sous-acétate de plomb dans une solution boui d'acide nitrobenzoïque, jusqu'à ce que le précipité qui se duit d'abord ne se dissolve plus; il se forme alors, par l froidissement du mélange, même déjà à 90°, des rosaces augmentent rapidement et finissent par remplir tout le liquid sel paraît se décomposer par les lavages en devenant basique.

Lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide nitrobenz avec du carbonate de plomb, celui-ci augmente considé ment de volume, et il se produit un sous-sel insoluble, en temps qu'un autre sel soluble.

La solution du nitrobenzoate d'ammoniaque ou de po produit avec l'acétate de plomb neutre un précipité blanc donne à l'analyse une quantité de plomb plus forte qu'il n'en drait pour la composition d'un nitrobenzoate neutre. Il est bable toutefois que le sel devient basique par les lavages.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^4Ag(NO^4)O^4$, s'obtient sous la forme précipité floconneux lorsqu'on mélange une solution de benzoate d'ammoniaque avec du nitrate d'argent. Le sel est soluble dans l'eau; par l'évaporation de sa solution, il cris en paillettes nacrées, anhydres. A 120°, il devient gris, en dant un peu d'acide; si on le chauffe en vase clos à 250°, décompose avec explosion. Si on le chauffe avec précaution un appareil distillatoire, il fond, noircit, et dégage beaucoup nitrobenzine.

§ 1528. Le *nitrobenzoate de méthyle*[1], ou éther méthyl-ni benzoïque, $C^{14}H^4(C^2H^3)(NO^4)O^4 = C^{16}H^7NO^8$, se prépare comm nitrobenzoate d'éthyle. Il est insoluble dans l'eau, assez peu luble dans l'éther et l'alcool, un peu plus soluble dans l'es

[1] Chancel (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 179.

bois. Par l'évaporation il se dépose de ses dissolutions en pe-
cristaux assez nets, blancs, presque opaques. Ces cristaux sont
prismes droits rhomboïdaux ($\infty P : \infty P = 118$ à $120°$) iso-
rphes avec les cristaux de nitrobenzoate d'éthyle. Ils sont doués
ne odeur aromatique très-faible, et d'une saveur fraîche. Ils
dent à 70°, et entrent en ébullition à 279°.

Le *nitrobenzoate d'éthyle*[1], ou éther nitrobenzoïque, $C^{14}H^{4}$
$H^{2}(NO^{4})O^{4} = C^{14}H^{9}NO^{5}$, s'obtient aisément en soumettant à un
rant de gaz chlorhydrique une solution alcoolique d'acide ni-
benzoïque, maintenue en ébullition. Après un laps de temps
fisant, et lorsqu'une certaine quantité d'alcool a passé à la dis-
lation, le liquide se divise en deux couches ; celle qui occupe le
d du vase est l'éther nitrobenzoïque qui se solidifie par le re-
oidissement. On précipite par l'eau l'éther qui se trouve encore
dissolution dans l'alcool ; on purifie ce composé en l'agitant
ec une dissolution chaude de carbonate de soude ; après des
ages réitérés à l'eau froide, on l'exprime entre des doubles de
pier-joseph et on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'éther nitrobenzoïque est insoluble dans l'eau, très-soluble
ns l'éther et l'alcool, surtout à chaud ; il cristallise, avec une
rande facilité, en prismes droits rhomboïdaux ($\infty P : \infty P =$
$22°$), transparents, incolores et brillants ; il possède une odeur
romatique agréable qui rappelle celle de la fraise ; sa saveur est
riche et légèrement amère. Il fond à 42° et bout à 298° environ.

Traité par la potasse caustique, il se transforme assez facilement
n alcool et en nitrobenzoate de potasse. L'ammoniaque le con-
ertit en nitrobenzamide (§ 1559).

§ 1529. *Acide binitrobenzoïque*[2], $C^{14}H^{4}(NO^{4})^{2}O^{4}$. — Pour ob-
ir cet acide, on chauffe à 50 ou 60° un mélange d'acide sulfurique
concentré et d'acide nitrique fumant, puis on y projette, par petits
gments, de l'acide benzoïque fondu : il se manifeste aussitôt
e réaction annoncée par un faible dégagement de gaz, en même
emps que l'acide benzoïque se dissout. Quand la dissolution est
complète, on chauffe doucement jusqu'à ce que la liqueur com-
mence à se troubler ; on ajoute alors de l'eau à la liqueur acide,
après l'avoir laissée refroidir ; il se sépare ainsi des flocons jau-

[1] Émile Kopp (1847), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1847, p. 199. — Chancel, *ibid.*, 1849, p. 177.

[2] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 30.

nâtres qui deviennent blancs par le lavage. Quand les eaux lavage ne manifestent plus de réaction acide, on comprime le p duit solide entre des doubles de papier buvard, puis on le rep par l'alcool bouillant qui le dissout aisément et l'abandonne, le refroidissement, sous la forme de petits cristaux très-brillan

Ainsi préparé, l'acide binitrobenzoïque se présente en pri raccourcis. Il fond à une température peu élevée. Chauffé de ment, il se sublime en aiguilles déliées. L'eau n'en dissout des traces à froid ; elle en dissout davantage à la température l'ébullition, et le dépose, par le refroidissement, sous la forme guilles minces. L'alcool et l'éther le dissolvent assez bien, sur à chaud.

L'acide nitrique le dissout fort bien à chaud, et l'abandon par un refroidissement gradué, en cristaux durs et brillants. L cide sulfurique concentré le dissout à une douce chaleur, et le compose à une température plus élevée.

L'acide binitrobenzoïque forme des *sels* qui s'obtiennent di tement par la saturation avec des bases.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{14}H^3(NH^4)(NO^4)^2O^4$, s'obtient en aigu déliées, d'un bel éclat soyeux à l'état sec; il est très-soluble d l'eau, surtout à chaud.

Les *sels de potasse* et *de soude* sont aussi fort solubles et cristal sables.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont peu solubles.

§ 1530. Le *binitrobenzoate d'éthyle*[1], ou éther binitrobenzoïq $C^{14}H^3(C^4H^5)(NO^4)^2O^4 = C^{18}H^8N^2O^{12}$, se prépare facilement, en di solvant à saturation l'acide binitrobenzoïque dans de l'alcool co centré et bouillant; il se sépare alors, au bout de quelque tem sous la forme d'une huile dont on augmente la quantité par l'a dition de l'eau. Cette huile se concrète par le refroidissement. E cristallise dans l'alcool sous la forme de longues aiguilles déli et brillantes, à peine colorées en jaune; à chaud, la potasse co centrée détruit rapidement cet éther en produisant de l'alcool et d binitrobenzoate de potasse.

[1] Cahours (1848), *loc. cit.*

Dérivés par réduction des dérivés nitriques de l'acide benzoïque.

§ 1531. *Acide benzamique*[1], $C^{14}H^{7}\ddot{N}O^{4}$. — Ce corps, isomère de l'acide phényl-carbamique ou anthranilique (§ 125), s'obtient par la réduction de l'acide nitrobenzoïque. Quand on fait bouillir une solution alcoolique d'acide nitrobenzoïque, saturée d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré, elle verdit, se trouble et met en liberté une grande quantité de soufre, en redevenant limpide. Pour avoir une décomposition complète, il faut décanter le liquide, mélanger avec l'alcool ammoniacal qu'on a condensé dans un récipient pendant l'ébullition, saturer par l'hydrogène sulfuré, et soumettre à une nouvelle distillation. Cette opération doit être répétée deux ou trois fois, jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de soufre. Finalement, on concentre le liquide jusqu'à consistance de sirop, on le sursature par l'acide acétique concentré, on recueille sur un filtre la bouillie épaisse que cet acide produit, et on la laisse égoutter; après l'avoir séchée sur une brique poreuse, on la dissout dans l'eau distillée, on décolore par le charbon animal, et on filtre la solution bouillante.

La réaction en vertu de laquelle se forme l'acide benzamique peut se représenter de la manière suivante :

$$\underset{\text{Ac. nitrobenzoïque.}}{C^{14}H^{5}(\ddot{N}O^{4})O^{4}} + 6\,HS = \underset{\text{Ac. benzamique.}}{C^{14}H^{7}\ddot{N}O^{4}} + 4\,HO + 6\,S.$$

L'acide benzamique se produit aussi dans la première phase de la réaction de la phényl-urée (§ 237) et de la chaux potassée[2] :

$$\underset{\text{Phényl-urée.}}{C^{14}H^{8}\ddot{N}^{2}O^{2}} + KO,\,HO = \ddot{N}H^{3} + \underset{\text{Benzamate de potasse.}}{C^{14}H^{6}K\ddot{N}O^{4}}.$$

L'acide benzamique, précipité par l'acide acétique de sa solution ammoniacale, cristallise dans l'eau bouillante sous la forme de petits mamelons, composés d'aiguilles très-fines, groupées en

[1] Zinin (1845), *Bulletin de Saint-Pétersb.*, II, n° 18 et 19, et *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXVI, 93. — Chancel, *Compt. rend des trav. de Chim.*, 1845, p. 185. — Gerland, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 143. — Le nom d'*acide benzamique* est fort impropre, ce corps n'étant pas un acide amidé correspondant à l'acide benzoïque.

[2] Nous avons dit, § 125 et § 237, que la phényl-urée donnait, par la chaux potassée, de l'acide phényl-carbamique ou anthranilique. Mais, depuis la rédaction de ces deux paragraphes, M. Gerland a prouvé qu'il y a quelques différences entre les réactions de l'acide ainsi obtenu et de l'acide anthranilique de M. Fritzsche, tandis que l'acide carbanilique de M. Chancel et l'acide benzamique sont identiques.

rayons; souvent ces mamelons n'ont qu'une texture cristall confuse, et se présentent après la dessiccation à l'état d'une po amorphe. On peut cependant obtenir l'acide benzamique en gros cristaux, en le redissolvant dans la potasse caustique, évaporant à siccité et reprécipitant par l'acide acétique (Gerland).

L'alcool et l'éther le dissolvent encore mieux que l'eau bouillante. Il est sans odeur, mais d'une saveur fort douce, un peu amère. Sa solution s'altère peu à peu au contact de l'air, en produisant une résine brune.

Il fond par la chaleur, se boursoufle et dégage des vapeurs comme celles de l'acide benzoïque, en laissant beaucoup de char

Lorsqu'on le chauffe avec de l'hydrate de potasse, il dégage vapeurs empyreumatiques chargées d'ammoniaque, mais ne co nant pas une trace d'aniline (dans les mêmes circonstances, l'a phényl-carbamique dégage beaucoup d'aniline). Ce n'est qu'à température voisine du rouge que le mélange de potasse et d'a benzamique donne, entre autres produits, de petites quan d'aniline.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique dissolvent l'acide be mique en donnant des combinaisons cristallisables (§ 1533).

Une solution aqueuse d'acide benzamique ne donne pas d'a salicylique, quand on y fait passer de l'acide nitreux. Lorsque vapeurs nitreuses passent dans cette solution, elle rougit, et dép un corps résinoïde rouge, insoluble dans l'eau et l'alcool, t soluble dans l'ammoniaque et la potasse. Par l'action prolo de l'acide nitreux, le produit résinoïde se redissout, et l'on obti par l'évaporation, de beaux cristaux jaunes qui paraissent être l cide binitrophénique.

L'acide nitrique fumant et bouillant convertit l'acide benzami en acide trinitrophénique (picrique).

Le chlore attaque aisément la solution de l'acide benzami en produisant une substance résineuse, soluble dans l'alcool a une couleur violette.

§ 1532. Les *sels métalliques* de l'acide benzamique ressembl beaucoup aux phényl-carbamates.

Les *sels à base d'alcalis* et de *terres alcalines* sont très-solul dans l'eau et l'alcool. On n'a pas pu les obtenir cristallisés.

Le *sel de cuivre*, $C^{14}H^{7}CuNO^{2}$, est un précipité vert, insolu dans l'eau et l'alcool, soluble dans les acides.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{6}AgNO^{4}$, est un précipité blanc, caillebotté, finit par se transformer en une poudre cristalline; celle-ci de- violet brunâtre dans l'eau bouillante, sans se dissoudre; ée à l'état sec, au contact de l'air, elle noircit, se boursoufle, ale une vapeur âcre, en laissant un résidu charbonneux.

Il paraît exister trois *sels de plomb :* un sel pulvérulent, insoluble l'eau; un autre sel, peu soluble, cristallisé en aiguilles; et un ème sel, plus soluble, cristallisant en lames brillantes.

§ 1532[a]. Les composés que nous avons décrits plus haut (t. I, 212, § 125) sous les noms de *phényl-carbamate de méthyle* et *phényl-carbamate d'éthyle* paraissent être les éthers de l'acide amique, isomère de l'acide phényl-carbamique.

§ 1533. Les *combinaisons de l'acide benzamique avec d'autres des*[1] s'obtiennent directement.

Le *sulfate* renferme $2\,C^{14}H^{7}NO^{4},S^{2}O^{6},2\,HO + 4\,aq$. Lorsqu'on de l'acide sulfurique concentré sur l'acide benzamique, ce- ci se dissout, et la liqueur se prend, par le refroidissement, en masse d'aiguilles brillantes qu'on purifie par une nouvelle cris- ation dans l'eau bouillante ou dans l'alcool. Ces cristaux ne rent pas au contact de l'air; leur solution aqueuse possède saveur extrêmement sucrée. Ils se décomposent en partie la cristallisation dans l'eau; ils se dédoublent de nouveau acide sulfurique et en acide benzamique par la saturation de la potasse, du carbonate de baryte, ou du carbo- de plomb; le chlorure de baryum produit le même effet à l'é- llition.

Le *nitrate* contient $C^{14}H^{7}NO^{4},NO^{6}H$. L'acide nitrique (exempt acide nitreux) dissout à chaud l'acide benzamique, sans qu'il se gage du gaz; la solution dépose, par le refroidissement, de petites illettes. Pour obtenir cette combinaison à l'état de pureté, on ore la solution au bain-marie, et l'on fait recristalliser le ré- du dans l'eau bouillante. La combinaison se conserve à l'air, et dissout aisément dans l'eau bouillante, ainsi que dans l'alcool.

[1] Gerland (1852), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVI, 151. — L'acide phényl- amique ou anthranilique donne, avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique, des com- semblables à celles qu'on obtient avec ces acides et l'acide benzamique.

Dérivés sulfuriques de l'acide benzoïque.

§ 1534. *Acide sulfobenzoïque*[1], $C^{14}H^6S^2O^{10} = C^{14}H^6O^4, 2\ SO^3$. Lorsqu'on dirige les vapeurs d'acide sulfurique anhydre su l'acide benzoïque sec, il se produit une masse visqueuse q reprend par l'eau pour la saturer ensuite avec du carbona baryte, après avoir enlevé, à l'aide du filtre, l'excédant d'acide zoïque. On concentre le liquide, et l'on y ajoute de l'acide chl drique; le sulfobenzoate de baryte acide cristallise alors par l froidissement. En décomposant ce sel par une quantité conve d'acide sulfurique, on peut obtenir l'acide sulfobenzoïque. Ce se prend en cristaux confus, très-acides et déliquescents. On faire bouillir sa solution avec l'acide nitrique, sans qu'elle se compose.

L'acide sulfobenzoïque est bibasique.

Chauffés avec un excès d'hydrate de potasse, tous les *sulfo zoates* donnent un résidu contenant du sulfite et du sulfate. Il donnent pas d'acide sulfurique lorsqu'on les fait bouillir ave excès de potasse.

Lorsqu'on ajoute l'acide sulfobenzoïque à une solution de c rure de baryum ou de nitrate de baryte, on obtient un préci de sulfobenzoate de baryte acide.

Le *sel de potasse neutre* est déliquescent; on peut l'obteni beaux cristeaux. Le *sel de potasse acide* forme aussi de beaux c taux efflorescents.

Le *sel de soude acide* est cristallisable.

Le *sel de baryte neutre*, $C^{14}H^4Ba^2S^2O^{10}$, s'obtient en faisant boui le sel de baryte acide avec du carbonate de baryte; il est très-sol et ne se prend que difficilement en cristaux définis. Il supporte très-haute température sans se décomposer. — Le *sel de baryte ac* $C^{14}H^5BaS^2O^{10}+3$ aq (?), cristallise en prismes monocliniques. (Co binaison ordinaire, oP. ∞ P. ∞ P ∞, quelquefois avec les facet — P. Inclinaison des faces, oP : ∞ P = 98°,6'; ∞ P: ∞ P = 82°,a Les cristaux sont incolores, transparents, inaltérables à l'air, so bles dans 20 p. d'eau à 20°, et plus solubles dans l'eau chau leur solution présente une réaction acide. Ils perdent, à 200°, 1

[1] Mitscherlich (1834), *Ann. de Poggend.*, XXXII, 227, et *Ann. der Chem u. Ph* XII, 314. — Fehling, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVII, 322.

p. c. d'eau; la décomposition du sel n'a lieu qu'à une température beaucoup plus élevée. Le sel ne donne pas d'acide sulfurique par l'ébullition avec l'acide nitrique fumant.

Le *sel de magnésie acide* s'obtient en beaux cristaux.

Les *sels acides à base de zinc, de cobalt, de nickel, de cuivre et de fer* (ferrosum) sont également cristallisables.

Le *sel de plomb neutre*, $C^{14}H^4Pb^2S^2O^{10} + 4aq.$, se prépare en faisant bouillir l'acide sulfobenzoïque avec du carbonate de plomb; il est peu soluble dans l'eau froide, et fournit des cristaux très-fins, semblables à la wawellite, et renfermant 8 p. c. d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent neutre*, $C^{14}H^4Ag^2S^2O^{10} + 2\ aq.$, forme de petits cristaux fort solubles dans l'eau, et qui perdent par la dessiccation 2 atomes d'eau.

Dérivés formiques de l'acide benzoïque.

§ 1535. Le sucre de gélatine ou glycocolle (§ 129), qui appartient à la série formique, se convertit en *acide hippurique* sous l'influence du chlorure de benzoïle; de son côté, l'acide hippurique peut se dédoubler de nouveau en sucre de gélatine et en acide benzoïque.

Lorsqu'on traite l'acide hippurique par l'acide nitreux, on le transforme en *acide benzoglycollique;* celui-ci se dédouble aisément en acide benzoïque et en acide glycollique (§ 131). L'acide glycollique lui-même dérive directement du sucre de gélatine.

Ces réactions justifient le titre sous lequel nous décrivons l'acide hippurique et l'acide benzoglycollique[1].

[1] Le mode de formation et les réactions de l'acide hippurique démontrent que ce corps renferme à la fois les éléments formiques et les éléments benzoïques; les éléments formiques appartiennent au glycocolle ou sucre de gélatine. Si l'on avait la formule rationnelle du glycocolle, celle de l'acide hippurique s'en déduirait aisément, puisque cet acide n'est que du benzoïl-glycocolle :

Glycocolle. . . $C^4H^5NO^4$,

Acide hippurique. . $C^4H^4(C^{14}H^5O^2)NO^4$.

Le glycocolle étant l'homologue de l'alanine (§ 449), il est permis de supposer qu'il renferme le radical formyle, provenant de la réaction de l'hydrure de formyle et de l'acide cyanhydrique; cette réaction s'effectuant, comme dans le cas de l'alanine, avec le concours des éléments de l'eau, il faut également admettre que les éléments de l'acide cyanhydrique sont eux-mêmes métamorphosés en éléments formiques (l'acide cyanhydrique se transforme, comme on sait, en formiate d'ammoniaque); de sorte que le glycocolle renfermerait donc deux fois le radical formyle, et l'azote du glycocolle y serait, non sous forme de cyanogène, mais sous forme d'ammonium ou d'ammoniaque. Cette hypothèse étant admise, on trouve que le glycocolle peut être rapporté au type hydro-

§ 1536. Acide hippurique, $C^{18}H^9NO^6$. — Vers la fin d dernier, Rouelle remarqua dans l'urine des vaches et des ch la présence d'un acide dont les propriétés avaient beaucoup ports avec celles de l'acide benzoïque ; quelque temps après croy et Vauquelin firent la même observation, et parvi isoler l'acide de l'urine par la simple addition de l'acide drique. Ce fut enfin M. Liebig[1] qui, en appliquant le d'extraction de ces derniers chimistes, obtint un corps m l'acide hippurique, dont il détermina la composition et l particulière. Après la découverte de M. Liebig ; on était m ment conduit à penser que les premiers observateurs avai fondu l'acide hippurique avec l'acide benzoïque qui est produits de décomposition de l'acide hippurique, ou qu'ils eux-mêmes déterminé la métamorphose de ce dernier différentes opérations auxquelles ils l'avaient soumis. Ma reconnu aujourd'hui que l'urine des mêmes animaux r tantôt de l'acide hippurique, tantôt de l'acide benzoïque lorsque les chevaux travaillent, leur urine contient de l'aci zoïque, tandis qu'on y trouve de l'acide hippurique dans où ces animaux prennent peu d'exercice et reposent dans C'est à l'état de sel d'ammoniaque ou de soude que ces a rencontrent dans l'urine.

L'acide hippurique est non-seulement contenu dans l'u herbivores : M. Liebig[2] en a encore observé la présence d rine de l'homme, rendue par un régime mixte, en quantité à

gène, c'est-à-dire qu'il représente l'hydrure d'un ammonium dont 2 atome gène sont remplacés par leur équivalent de formyle :

Hydrogène. . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$,

Hydrure d'ammonium. . . . . $\left.\begin{matrix}NH^4\\H\end{matrix}\right\}$,

Glycocolle, ou hydrure de diformyl-ammonium. . . . . $\left.\begin{matrix}NH^2(C^2HO^2)^2\\H\end{matrix}\right\}$.

Considéré au même point de vue, l'acide hippurique représente l'hydrure d' mum dont 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par du formyle et du benz

Acide hippurique. . . . . $\left.\begin{matrix}NH(C^{14}H^5O^2)(C^2HO^2)^2\\H\end{matrix}\right\}$.

Cette formule explique très-bien, par exemple, la transformation de l'acide en benzamide et en acide carbonique, sous l'influence du peroxyde de plomb

[1] Liebig (1829), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XII, 20. *Ann. de Poggen* [illegible] — Dumas et Pélicot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVII, 327.

[2] Liebig, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, L, 169.

égale à celle de l'acide urique. Dans certaines maladies, la proportion de cet acide peut même s'accroître considérablement; ce cas s'est présenté chez des individus affectés du diabète[1], de la danse de Saint-Guy[2], etc. Il est d'ailleurs établi par de nombreuses expériences que cet accroissement se présente aussi après l'ingestion, par des individus sains, de certaines substances telles que l'acide benzoïque[3], l'éther benzoïque, l'hydrure de benzoïle[4], l'acide cinamique[5].

M. Dessaignes[6] a fait connaître récemment un mode de formation très-curieux de l'acide hippurique : il consiste à faire réagir le chlorure de benzoïle et le sel de zinc du sucre de gélatine (§ 130), dans un tube fermé, à 120° ou par un contact prolongé :

$$\underset{\text{Chlor. de benzoïle.}}{C^{14}H^5O^2Cl} + \underset{\text{Sel de zinc.}}{C^4H^4ZnNO^4} = ZnCl + \underset{\text{Ac. hippurique.}}{C^{18}H^9NO^6}.$$

L'extraction de l'acide hippurique de l'urine revient toujours à le précipiter au moyen de l'acide chlorhydrique; ainsi que nous l'avons dit, il convient de prendre pour cela l'urine récente de chevaux ou de vaches, ayant reposé dans l'écurie; mais, comme le produit qu'on obtient n'est pas toujours chimiquement pur, plusieurs auteurs ont introduit des modifications dans le procédé de préparation.

M. Schwarz[7] réduit l'urine au sixième ou au huitième de son volume à l'aide d'une douce évaporation, ajoute de l'acide chlorhydrique, et purifie l'acide qui se dépose en cristaux. Cette purification s'effectue de la manière suivante : on chauffe l'acide hippurique à l'ébullition avec un lait de chaux, de manière que la plus grande partie de la matière reste avec l'excédant de chaux; on précipite le liquide filtré par un excès de carbonate de potasse ou de soude, on fait bouillir, on filtre et l'on décompose de nouveau par un sel de chaux, par exemple par du chlorure de calcium; enfin on précipite par de l'acide chlorhydrique. Le carbonate de chaux qui se précipite dans ces opérations s'unit

[1] Lehmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, VI, 113.
[2] Pettenkofer, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LII, 86.
[3] Ure, *Prov. medic. and surg. Journ.*, 1841. — Keller, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLIII, 108. — Baring-Garrod, *Journ. de Pharm.*, [3] III, 40.
[4] Wöhler et Frerichs, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXV, 336.
[5] Erdmann et Marchand, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVI, 491.
[6] Dessaignes, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVII, 251.
[7] Schwarz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIV, 29.

d'une manière si intime à la matière qui colore l'acide hi rique, que celui-ci s'obtient d'une blancheur parfaite déjà deux cristallisations. S'il arrive que l'acide hippurique soit d'acide benzoïque, par suite d'une évaporation trop forte, on l'en purifier aisément à l'aide de l'éther qui dissout facilem cide benzoïque et ne dissout l'acide hippurique qu'en petite tité. L'acide benzoïque se reconnaît en ce que la solution au lieu de précipiter à froid, par les acides minéraux, sous de longues aiguilles enchevêtrées comme l'acide hippurique, d'abord le liquide laiteux et ne se dépose que plus tard à cristallin. Sous ce rapport d'ailleurs, le microscope donne de bonnes indications : l'acide hippurique en effet se présen dinairement en petits prismes rectangulaires, terminés par sommets tétraèdres, tandis que l'acide benzoïque forme de feuillets, souvent dendritiques. Le dégagement d'ammoniaqu de l'addition du lait de chaux indique aussi si l'acide hippu s'est converti en acide benzoïque; dans l'urine récente, la c en effet, ne développe qu'une quantité d'ammoniaque presqu sensible.

Suivant M. Bensch[1], il est préférable d'opérer ainsi : On pore au bain-marie de l'urine de cheval récente, le mieux du matin; on précipite à froid par de l'acide chlorhydri on recueille l'acide hippurique sur un carrelet, et, après l'a bien exprimé, on y ajoute dix fois son poids d'eau bouillan du lait de chaux en excès. On passe, et l'on ajoute au liquide une solution d'alun jusqu'à disparition de la réaction alca ensuite on laisse refroidir à 40°, et l'on ajoute une solutio bicarbonate de soude jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de cipité; on passe de nouveau, et l'on précipite par l'acide chlo drique. On dissout dans l'eau bouillante l'acide hippurique p pité, après l'avoir bien lavé et exprimé; on ajoute 60 gram de charbon animal par kilogramme d'acide hippurique hum et l'on filtre la solution à travers du papier.

Comme l'évaporation de l'urine exige beaucoup de te M. Gregory[2] modifie les procédés précédents de la manière vante : il ajoute à l'urine récente un excès de lait de chaux fait bouillir pendant quelques instants; il passe la liqueur ch

[1] Bensch, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVIII, 157.
[2] Gregory, *ibid.*, LXIII, 125.

et l'évapore rapidement au 1/8 ou au 1/10 de son volume, puis il la sursature par de l'acide chlorhydrique. Après le refroidissement complet du mélange, on a une abondante cristallisation d'acide hippurique un peu jaune ou rougeâtre, qu'on purifie en le transformant de nouveau en sel de chaux, d'après le procédé indiqué plus haut.

M. Riley[1], ayant reconnu que l'acide hippurique est infiniment moins soluble dans une liqueur très-acide que dans une liqueur légèrement acidulée, met à profit cette propriété pour éviter l'évaporation de l'urine dans l'extraction de l'acide hippurique : il précipite ce dernier en mélangeant l'urine avec un excès d'acide chlorhydrique concentré (60 grammes par litre d'urine).

Selon M. Boussingault[2], 1000 parties d'urine de vache renferment 13 p. d'acide hippurique, tandis que la même quantité d'urine de cheval n'en contient que 3, 8 p. L'urine d'homme est encore moins riche. (On n'en a pas trouvé dans l'urine de porc.) Les urines de chameau et d'éléphant en donnent beaucoup. Une fois putréfiées, toutes ces urines ne donnent plus que de l'acide benzoïque.

§ 1537. L'acide hippurique forme des prismes incolores, transparents, brillants, et souvent assez gros. Les cristaux appartiennent au système rhombique. (Combinaison ordinaire[3], prisme vertical ∞P avec les prismes horizontaux $\dot{P}\infty$ et $\ddot{P}\infty$, et avec les faces modifiantes $\infty\ddot{P}\infty$ et $\infty\dot{P}\infty$. Valeurs des axes $a : b : c :: 0,9742 : 1,1606 : 1$. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P$ dans le plan de la petite diagonale a et de l'axe vertical $c = 99°,59$; $\ddot{P}\infty : \ddot{P}\infty = 98°,30$; $\dot{P}\infty : \dot{P}\infty$ dans le plan de la grande diagonale b et de l'axe vertical $c = 88°,30'$. Clivage assez facile, parallèlement à oP). La pesanteur spécifique des cristaux est égale à 1,308. Ils ont une saveur légèrement amère, et rougissent fortement le tournesol. Ils sont peu solubles dans l'eau froide; 1 p. d'acide exige pour sa solution 600 p. d'eau à 0°; l'eau bouillante et l'alcool[4] les dissolvent aisément.

[1] Riley, *The Quart. Journ. of the Chemic. Soc.*, V, 97 ; en extrait, *Journ. de Pharm.*, [3] XXII, 354.

[2] Boussingault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XV, 97.

[3] Schabus, *Sitzungsber. der Acad. der Wissensch. zu Wien*, juillet 1850, p. 211. — Dauber, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 202. — Voy. aussi Miller, dans le mémoire de M. Riley.

[4] Il arrive parfois que l'alcool dépose l'acide hippurique à l'état *amorphe*. En abandonnant à elle-même une solution alcoolique pendant quelques mois, M. Liebig (*Ann.*

L'éther ne les dissout presque pas, ce qui permet de distinguer sé sément l'acide hippurique de l'acide benzoïque, fort soluble d l'éther.

L'acide hippurique est aussi fort peu soluble dans une liqu chargée d'acide chlorhydrique.

Il fond à une douce chaleur, et se prend, par le refroidi ment, en une masse cristalline. Soumis à la distillation, il bo 240°, et donne un produit cristallin, composé en plus grande p d'acide benzoïque légèrement coloré en rouge, ainsi qu'u huile ayant l'odeur des fèves de Tonka et composée de cyanur phényle[1] (benzonitrile); en même temps il se développe une f odeur cyanhydrique, et la cornue retient un abondant résid charbon.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout l'a hippurique; si l'on maintient l'ébullition, ce dernier se dédo en acide benzoïque et en sucre de gélatine (glycocolle, § 129)

$$\underset{\text{Ac. hippuriq.}}{C^{18}H^{9}NO^{6}} + 2\ HO = \underset{\text{Ac. benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Sucre de gélatine.}}{C^{4}H^{5}NO^{4}}.$$

L'acide sulfurique étendu et bouillant, l'acide nitrique, et m l'acide oxalique, déterminent le même dédoublement[2].

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide hippurique à chaleur modérée sans se colorer; mais le mélange noircit, si l' chauffe davantage, et alors il se sublime de l'acide benzoïque, même temps que du gaz sulfureux se dégage.

Lorsqu'on fait passer du bioxyde d'azote au sein d'une solut d'acide hippurique dans l'acide nitrique concentré, il se dégage gaz azote, et l'on obtient de l'acide benzoglycollique (§ 1540).

Bouilli pendant une demi-heure avec de la potasse ou de la so caustique, l'acide hippurique se convertit en benzoate alcalin e sucre de gélatine (Dessaignes).

Lorsqu'on distille l'acide hippurique avec 4 fois son poid chaux caustique, la chaux se carbonate, et l'on obtient de l'a moniaque, ainsi qu'une huile odorante (probablement de benzine, Liebig). J'ai observé que si l'on distille doucement d l'acide hippurique avec de la baryte caustique, il passe un liqui

der Chem. u. Pharm., LXV, 350) a obtenu un dépôt de grumeaux semblables à des choux fleurs.

[1] Laurent et Von Usiar, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVIII, 133.

[2] Dessaignes, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXI, 1271.

ayant l'odeur de la benzine, sans aucune trace d'ammoniaque. Ce liquide, mis en contact avec de l'acide chlorhydrique, se convertit immédiatement en paillettes blanches : ce n'est donc pas de la benzine; mais cette expérience ne réussit pas toujours, car le mélange s'échauffe souvent au point de partir tout d'un coup, en fournissant beaucoup d'ammoniaque. Si l'on soumet à la distillation la liqueur qui se concrète avec l'acide chlorhydrique, elle se convertit en benzine, et ne se solidifie alors plus.

L'eau chlorée n'altère pas l'acide hippurique (Liebig).

Lorsqu'on fait bouillir une solution d'acide hippurique avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique très-dilué, il se dégage beaucoup d'acide carbonique, et la solution contient, outre du sel de manganèse, du sulfate d'ammoniaque et de l'acide benzoïque qui se sépare par le refroidissement (Pelouze).

Le peroxyde de plomb puce réagit sur la solution de l'acide hippurique, à la température de l'ébullition, en produisant de l'hippurate de plomb, tandis qu'une autre partie de l'acide se métamorphose avec dégagement d'acide carbonique. Si l'on décompose l'hippurate de plomb par une quantité convenable d'acide sulfurique, qu'on porte de nouveau la liqueur filtrée en ébullition avec du peroxyde puce, et qu'on répète ces opérations jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, on obtient une solution entièrement neutre et exempte de plomb, qui dépose, par l'évaporation, des cristaux de benzamide[1] (Fehling) :

[1] Fehling, *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXVIII, 48.— Schwarz, *ibid.*, LXXV, 195. Lorsqu'on fait recristalliser dans l'eau bouillante la benzamide brute qu'on obtient dans cette réaction, il reste une petite quantité d'une substance presque insoluble, composée de petites aiguilles soyeuses, et à laquelle M. Schwarz donne le nom d'*hipparatine*. Elle se produit surtout lorsqu'on traite l'acide hippurique par le peroxyde puce et un excès d'acide sulfurique (phosphorique ou nitrique). Elle est fort soluble dans l'alcool bouillant, ainsi que dans l'éther, n'a ni odeur ni saveur, et fond à 200° environ; à une température plus élevée, elle distille en partie sans altération, en partie en se charbonnant. La potasse aqueuse et bouillante ne l'attaque pas. Lorsqu'on la calcine avec un mélange de soude et de chaux, elle dégage de l'ammoniaque, ainsi qu'une grande quantité de benzine.

Elle a donné à l'analyse :

	Expérience.			Calcul.
Carbone. . . .	71,75	71,33	71,31	71,64
Hydrogène. . .	6,08	5,97	6,21	5,97
Azote.	10,75	10,79	10,06	10,45

M. Schwarz déduit des nombres précédents la formule $C^{16}H^{8}NO^{2}$, qui manque de contrôle.

$$C^{18}H^9NO^6 + 3\,O^2 = 2\,HO + 2\,C^2O^4 + C^{14}H^7NO^2.$$

Ac. hippuriq. Benzamide.

L'acide hippurique se dissout avec la plus grande facilité d[illegible] l'eau contenant du phosphate de soude ordinaire; il en est [illegible] même de l'acide urique à chaud. Ces acides s'y dissolvent m[illegible] en si grande quantité que le phosphate de soude perd sa réact[illegible] alcaline et devient acide; cette circonstance explique la réact[illegible] acide de l'urine, à l'état récent, de l'homme et des anim[illegible] (Liebig).

§ 1538. Les *hippurates métalliques* se représentent d'une [illegible]nière générale par la formule :

Hippurates neutres... $C^{18}H^8MNO^6 = C^{18}H^8NO^5,MO$.

L'acide hippurique dissout aisément la plupart des oxydes [illegible]talliques. Les sels à base de potasse, de soude, d'ammoniaque e[illegible] magnésie sont fort solubles et cristallisent difficilement; leur [illegible]lution produit dans les sels ferriques un précipité couleur isabe[illegible] elle précipite le nitrate d'argent et le nitrate mercureux en flo[illegible] blancs caillebottés.

On reconnaît aisément les hippurates métalliques en ce q[illegible] fondus avec un excès de potasse ou de chaux, ils dégagent de l'[illegible]moniaque, et donnent, à la distillation, de la benzine. Les ac[illegible] minéraux les décomposent, en précipitant l'acide hippurique.

M. Schwarz[1] a étudié un grand nombre d'hippurates.

L'*hippurate d'ammoniaque* ne paraît pouvoir s'obtenir qu'à l'é[illegible] de sel acide[2], $C^{18}H^8(NH^4)NO^6,C^{18}H^9NO^6 + 2$ aq., lors même qu'[illegible] dissout l'acide hippurique dans un excès d'ammoniaque; ce sel c[illegible]tallise par la concentration en prismes à base carrée, terminés [illegible] quatre faces; il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, assez peu [illegible]luble dans l'éther; jeté sur l'eau, il présente des mouvements [illegible]ratoires.

L'*hippurate de potasse neutre*, $C^{18}H^8KNO^6 + 2$ aq., s'obtient [illegible] neutralisant du carbonate de potasse par une solution d'acide h[illegible]

[1] Schwarz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIV, 29; LXXV, 192.

[2] M. Schwarz a obtenu à l'analyse de ce sel :

	Expérience.			Calcul. p. le sel acide.	Calcul. p. le sel neut. anhydre
Carbone.	54,48	54,55	54,81	54,89	55,1
Hydrogène.	5,96	6,07	6,14	5,85	6,1
Eau (dégagée à 100°). . .	4,12	»	»	4,11	»

L'azote n'a pas été dosé.

purique dans l'eau chaude ; on le fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool, et on le lave à l'éther. La solution aqueuse se prend, par l'évaporation, en une croûte cristalline qui se présente au microscope sous la forme de prismes obliques à base rhombe. Ce sel renferme 2 atomes = 7,6 p.c. d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100°.

L'*hippurate de potasse acide*, $C^{18}H^{8}KNO^{6}$, $C^{18}H^{9}NO^{6}$ + 2 aq., se produit si l'on emploie un excès d'acide hippurique ; il se dépose déjà par une légère concentration, sous la forme de larges feuillets brillants, qu'on reconnaît au microscope pour des prismes à base rectangulaire, avec les arêtes terminales tronquées. Il perd, à 100°, 4,77 p. c. d'eau de cristallisation.

L'*hippurate de soude*, $C^{18}H^{8}NaNO^{6}$ + $^{1}/_{2}$ aq. (?) se prépare, comme le sel de potasse neutre, et s'obtient à l'état d'une masse cristalline, fort soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu à froid.

L'*hippurate de baryte*, $C^{18}H^{8}BaNO^{6}$ + $^{1}/_{2}$ aq. (?), s'obtient lorsqu'on fait dissoudre du carbonate de baryte dans l'acide hippurique et qu'on évapore la solution ; il se dépose alors, par le refroidissement, en croûtes cristallines qui se présentent au microscope sous la forme de prismes à base rectangulaire. Ce sel dégage 3,7 p. c. d'eau par la dessiccation à 100°.

Lorsqu'on dissout dans l'eau un mélange de 1 at. d'acide hippurique et de 1 at. d'acide benzoïque, et qu'on sature la liqueur par l'eau de baryte, on obtient, par la concentration, d'abord du benzoate, puis de l'hippurate, et finalement, en assez grande quantite, des mamelons d'une combinaison d'*hippurate et de benzoate de baryte*, $C^{18}H^{8}BaNO^{6}$, $C^{14}H^{5}BaO^{4}$ + 5 aq.

L'*hippurate de strontiane*, $C^{18}H^{8}SrNO^{6}$ + 5 aq., se prépare comme le sel de baryte. Il se dissout fort peu à froid dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais il se dissout fort aisément dans l'eau et l'alcool bouillants ; on l'obtient alors en larges feuillets qui remplissent tout le liquide et qui, vus au microscope, se reconnaissent pour des prismes à quatre faces terminés par une face droite. Il perd son eau de cristallisation (16,24 p. c.) à 100°.

L'*hippurate de chaux*, $C^{18}H^{8}CaNO^{6}$ + 3 aq., s'obtient en dissolvant l'acide hippurique dans un excès de lait de chaux, filtrant le mélange, enlevant l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique et faisant cristalliser. Les cristaux de ce sel appar-

tiennent au système rhombique. Combinaison observée[1], $\infty \bar{P}$ $\infty \breve{P} \infty$. P. $^2/_3 \bar{P}\, ^2/_3$. $\infty \breve{P}\, ^5/_2$; les cristaux prennent la forme lames par l'extension des faces $\infty \bar{P} \infty$; les faces octaédriques s'observent souvent que d'un côté de l'axe vertical. Valeur axes, dans l'octaèdre primitif P, $a : b : c$ (vertical) = 1,3 1,9244 : 1; les arêtes culminantes de P offrent des angles = 1 et 134°,28′, les arêtes latérales, = 83°,44. Clivage parfait, lèlement à $\infty \bar{P} \infty$. Souvent on rencontre des hémitropies, la face de jonction $\breve{P} \infty$. La pesanteur spécifique des ci est égale à 1,318. Ils perdent leur eau (12,00 p. c.) à 100°.

L'*hippurate de magnésie*, $C^{18}H^8MgNO^6 + 5$ aq., obtenu dissolution du carbonate de magnésie dans l'acide hippu cristallise, en solution concentrée, sous la forme de mamelo retiennent à 100° 1 atome d'eau.

L'*hippurate de nickel*, $C^{18}H^8NiNO^6 + 5$ aq., forme des cristallines confuses d'un vert pomme, peu solubles dans l'eau plus solubles dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillan solubles dans l'éther. Il perd son eau de cristallisation à 100°.

L'*hippurate de cobalt*, $C^{18}H^8CoNO^6 + 5$ aq., forme des ai ou des mamelons de couleur rose, qui s'obtiennent par la co tration d'une solution de carbonate de cobalt dans l'acide hi rique. Il perd son eau de cristallisation à 100°.

L'*hippurate de cuivre*, $C^{18}H^8CuNO^6 + 3$ aq., se prépare par la centration d'un mélange de sulfate de cuivre et d'hippurate de tasse. On purifie les cristaux par la dissolution dans l'alcool sont des prismes rhomboïdaux obliques, d'un bleu céleste, verdissent au bain-marie en perdant leur eau de cristallisatio

L'*hippurate de fer* (ferricum) s'obtient sous la forme d'un cipité volumineux, couleur isabelle, par le mélange de sol neutres de chlorure ferrique et d'hippurate de potasse. Il est rement insoluble dans l'eau; il s'agglutine dans l'eau bouill formant une masse brune résinoïde. L'alcool bouillant le d en grande quantité, et le dépose, par l'évaporation spontanée, de prismes rhomboïdaux enchevêtrés et de couleur rouge.

L'*hippurate de plomb*, $C^{18}H^8PbNO^6 + 2$ aq. et 3 aq., s'ob en ajoutant de l'acétate de plomb neutre à une solution froide d purate de potasse. C'est un précipité blanc et caillebotté, qui s dissout que difficilement dans l'eau bouillante. Si la solution

[1] Schabus, *Sitzungsber. der Acad. der Wissensch. zu Wien*, 1850, juillet, p.

bouillante et bien étendue, le sel se dépose en aiguilles soyeuses (+ 2 aq.) groupées en aigrettes; mais ces cristaux se convertissent rapidement, au sein de l'eau, en feuillets brillants et assez larges (+ 3 aq.) qu'on reconnaît très-bien pour des tables quadrangulaires. Le sel desséché à 100° est anhydre.

L'*hippurate d'argent*, $C^{18}H^8AgNO^6$ + aq. (?) s'obtient aisément en précipitant l'hippurate de potasse par le nitrate d'argent; il se dépose en caillots blancs qui se dissolvent dans l'eau bouillante et cristallisent en belles aiguilles soyeuses. Il perd à 100° son eau de cristallisation (3,42 p. c.).

§ 1539. L'*hippurate d'éthyle*[1], ou éther hippurique, contient $C^{20}H^9(C^4H^5)NO^6 = C^{24}H^{14}NO^6$. Pour le préparer, on dissout l'acide hippurique dans l'alcool de 0,815, et l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans la solution bouillante; on cohobe plusieurs fois, et l'on continue la distillation pendant quelques heures. Quand la matière s'est épaissie dans la cornue et qu'elle a acquis une aspect huileux, on y ajoute de l'eau. L'éther hippurique se sépare alors à l'état d'une masse oléagineuse qui se concrète peu à peu.

L'éther hippurique cristallise en aiguilles allongées, entièrement blanches, d'un éclat soyeux, et grasses au toucher. Il n'a point d'odeur; sa saveur est âcre, et rappelle celle de l'essence de térébenthine. Il est peu soluble à froid dans l'eau, mais dans l'alcool il se dissout en toutes proportions. Si l'on ajoute un peu d'eau à sa solution alcoolique, il se dépose souvent en cristaux très-longs et groupés en étoiles.

Sa densité est de 1,043 à 23°; il fond à 44°, et se concrète de nouveau à 32°. Il ne peut pas être distillé sans qu'il se décompose en répandant une odeur d'amandes amères; quand on le chauffe au contact de l'air, il répand des vapeurs d'acide benzoïque.

Une solution bouillante de potasse le convertit en hippurate alcalin et en alcool; l'ammoniaque aqueuse se comporte de la même manière. A l'état de gaz, l'ammoniaque ne paraît pas l'altérer, même à chaud.

L'acide nitrique bouillant l'attaque en donnant de l'acide benzoïque; l'acide sulfurique le charbonne à chaud, et produit le même acide.

Le chlore l'attaque surtout à chaud, en donnant probablement un corps plus ou moins chloré. Le produit est blanc, et cristallise,

[1] STENHOUSE (1839). *Ann. der Chem. u. Pharm*, XXXI, 118.

dans l'alcool et l'éther, en belles aigrettes, plus pesantes que l'e
Ces cristaux s'attaquent par la potasse à chaud, en donnant
chlorure ainsi qu'un sel, d'où l'acide chlorhydrique précipite
cristaux qui ne ressemblent ni à l'acide hippurique ni à l'acide b
zoïque.

§ 1539a. *Acide nitrohippurique*[1], $C^{18}H^{8}(NO^{4})NO^{6}$. — Cet acide
produit par l'action d'un mélange d'acide sulfurique concentré
d'acide nitrique fumant sur l'acide hippurique. Il se forme éga
ment dans l'économie animale, après l'ingestion de l'acide nit
benzoïque; on le trouve alors en dissolution dans l'urine.

Pour le préparer, on fait dissoudre à froid 1 p. d'acide hippuri
dans 4 p. d'acide nitrique fumant, et l'on y ajoute peu à peu
évitant l'échauffement du mélange, un volume d'acide sulfuri
égal au volume de l'acide nitrique employé. La réaction est termi
au bout de deux heures. On étend le mélange de 3 fois son
lume d'eau, en évitant encore toute élévation de température
on abandonne la liqueur à elle-même pendant 12 heures. Elle
pose ainsi de belles aiguilles d'acide nitrohippurique, dont
quantité s'élève à la moitié environ du poids de l'acide hippuri
employé. Beaucoup d'acide nitrohippurique reste en dissolu
dans la liqueur, mais on peut l'en extraire, en y ajoutant du carb
nate de soude, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubl
et en l'abandonnant ensuite au repos pendant quelque temps.
produit qu'on obtient ainsi est ordinairement coloré en jaune;
le décolore en le lavant avec un peu d'eau froide. Pour le puri
on le transforme en sel de chaux, et l'on précipite par l'acide chl
hydrique la solution de ce sel dans l'eau tiède; on complète la p
rification de l'acide nitrohippurique par de nouvelles cristalli
tions dans l'eau bouillante.

L'acide nitrohippurique s'obtient à l'état d'aiguilles incolores
très-acides. Il est peu soluble dans l'eau froide, toutefois il s'y d
sout un peu mieux que l'acide hippurique; 1 p. d'acide nitroh
purique exige pour sa solution environ 271 p. d'eau à la tempé
ture de 23°. Il est fort soluble dans l'eau bouillante; la solution
concentrée devient laiteuse par le refroidissement, en déposant d
gouttes oléagineuses, qui se concrètent au bout de quelque temp
Une trace d'impureté suffit pour augmenter la solubilité de l'acid
nitrohippurique dans l'eau froide, et pour en entraver la cristal

[1] Bertagnini (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm*, LXXVIII, 100.

lisation. L'alcool dissout aisément l'acide nitrohippurique, même à froid, et l'abandonne, par l'évaporation, sous la forme d'aiguilles soyeuses, très-minces; l'éther dissout assez facilement l'acide nitrohippurique.

Comme l'acide urique et l'acide hippurique, l'acide nitrohippurique se dissout mieux dans l'eau contenant du phosphate de soude que dans l'eau pure.

L'acide nitrohippurique fond à 150° environ; la matière fondue cristallise de nouveau par le refroidissement. Si on le chauffe plus fort, l'acide se décompose, en dégageant des vapeurs âcres d'acide nitrobenzoïque; si l'échauffement est brusque, on remarque en même temps une odeur aromatique qui rappelle celle de l'essence de cannelle.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide nitrohippurique; si l'on chauffe doucement la solution et qu'ensuite on l'étende d'eau, il se dépose des cristaux d'acide nitrobenzoïque. A une température élevée, la solution noircit.

Bouilli avec de l'acide chlorhydrique fumant, l'acide nitrohippurique se dédouble en sucre de gélatine et en acide nitrobenzoïque :

$$\underset{\text{Ac. nitrohippurique.}}{C^{18}H^{8}(NO^{4})NO^{6}} + 2\,HO = \underset{\text{Sucre de gélatine.}}{C^{4}H^{5}NO^{4}} + \underset{\text{Ac. nitrobenzoïq.}}{C^{14}H^{5}(NO^{4})O^{4}}.$$

Lorsqu'on chauffe l'acide nitrohippurique avec de la potasse concentrée, il se colore en brun et dégage de l'ammonique; à une température plus élevée, le mélange développe du gaz hydrogène et se colore en rouge.

Un mélange d'acide nitrohippurique avec 4 fois son poids de chaux dégage, à la distillation, beaucoup d'ammoniaque et donne une huile rougeâtre, d'une odeur de cannelle.

Lorsqu'on fait passer du bioxyde d'azote dans l'acide nitrohippurique dissous dans l'acide nitrique concentré, il se dégage des bulles de gaz; le produit contient un acide différent de l'acide nitrohippurique.

La solution aqueuse de l'acide nitrohippurique n'est pas altérée par l'hydrogène sulfuré, mais la réaction s'effectue si un excès d'ammoniaque se trouve en présence; dans ce dernier cas, la liqueur se colore en rouge, et, lorsqu'on la neutralise par l'acide sulfurique, il se produit un abondant dépôt de soufre.

§ 1539[b]. Les *nitrohippurates métalliques* sont généralement

cristallisables, solubles dans l'eau, et en partie aussi dans l'al
Ils dégagent par la chaleur des vapeurs aromatiques. Ils cris
sent ordinairement en aiguilles groupées autour d'un
commun.

Le *sel d'ammoniaque*, en solution aqueuse, devient ai
acide par l'évaporation; le résidu cristallin est insoluble
l'eau et l'alcool.

Le *sel de potasse* s'obtient en saturant par du carbonate d
tasse la solution concentrée et bouillante de l'acide nitrohipp
après avoir évaporé la liqueur à siccité au bain-marie, on la tr
par l'alcool. Le sel s'obtient cristallisé par l'évaporation spo
de la solution alcoolique; il est très-soluble dans l'eau, peu so
dans l'alcool concentré; il présente une réaction alcaline.

Le *sel de soude* se prépare comme le sel de potasse; il est
soluble que lui dans l'alcool, très-soluble dans l'eau, et se d
de sa solution aqueuse sous la forme de croûtes cristallines;
lution alcoolique et bouillante le précipite à l'état de belles ai
enchevêtrées; il offre une réaction alcaline.

Le *sel de baryte* forme des aiguilles enchevêtrées.

Le *sel de chaux*, $C^{18}H^7Ca(NO^4)O^6 + 3$ aq., s'obtient aisém
saturant un lait de chaux par une solution bouillante d'acide n
hippurique; on enlève l'excédant de chaux par un courant de
carbonique. Le sel se dépose, par le refroidissement, à l'état
guilles incolores, fort solubles dans l'eau bouillante, peu sol
dans l'eau à la température ordinaire, peu solubles dans l'al
sa solution est neutre aux papiers. Il perd 10 p. c. d'eau = 3 at
par la dessiccation à 100 ou 110°.

Le *sel de magnésie* s'obtient sous la forme de petits cristau
solubles dans l'alcool; il cristallise mieux dans ce liquide que
l'eau.

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^7Zn(NO^4)NO^6 + 6$ aq., se prépare en
tant du chlorure de zinc à une solution tiède et assez concentr
nitrohippurate de chaux; au bout de quelque temps, la liqueu
remplit de petites aiguilles; on fait recristalliser celles-ci
l'eau bouillante. Le sel est peu soluble, à la température ordin
dans l'eau et dans l'alcool; il s'y dissout mieux à chaud. Il
toute son eau de cristallisation (17,46 p. c. = 6 atomes) p
dessiccation à 100 ou 110°.

Le *sel de cuivre*, $C^{18}H^7Cu(NO^4)NO^6 + 5$ aq., s'obtient aisément p

uble décomposition au moyen du nitrohippurate de soude ou potasse et du sulfate de cuivre. Lorsque les solutions sont concentrées, il se produit immédiatement un précipité bleu clair; si l'on emploie des solutions étendues, la liqueur se prend, au bout de quelque temps, en une bouillie de cristaux de nitrohippurate de cuivre. On purifie ce sel en le lavant à froid et en le faisant recristalliser dans l'alcool bouillant. La solution alcoolique est jaune verdâtre; elle dépose le sel sous la forme de fines aiguilles si, desséchées, ont un aspect soyeux et une teinte bleu clair. Les cristaux contiennent 15,01 p. c. d'eau = 5 atomes, qu'ils perdent entre 100 et 110°.

Le *sel de fer* est un précipité jaune et floconneux, qu'on obtient avec le perchlorure de fer et les nitrohippurates; le précipité se dissout dans l'eau bouillante, mais on ne peut pas l'obtenir cristallisé.

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^7Pb(NO^4)NO^6$ (à 110°), se produit sous la forme d'un précipité blanc, pesant, devenant presque aussitôt cristallin, lorsqu'on ajoute du nitrate de plomb à une solution concentrée et bouillante de nitrohippurate de chaux. Le précipité paraît être anhydre. Lorsqu'on opère avec des solutions froides, le précipité est immédiatement cristallin, et contient 12,10 p. c. = 5 atomes d'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^7Ag(NO^4)NO^6$, s'obtient en mélangeant le nitrate d'argent avec une solution de nitrohippurate de chaux. Si les liqueurs sont étendues, le sel ne se dépose que peu à peu et à l'état cristallin; si elles sont concentrées, on obtient un précipité caillebotté qui devient bientôt cristallin. Le sel est fort soluble dans l'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles enchevêtrées; il est assez soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. A l'état humide, il s'altère promptement par le contact de la lumière.

1540. Acide benzoglycollique[1], $C^{18}H^8O^8$ (ou plutôt $C^{36}H^{16}O^{16}$?). — Cet acide se produit par l'action de l'acide nitreux sur l'acide hippurique :

$$\underset{\text{Acide hippurique.}}{2\,C^{18}H^8NO^6} + 2\,NO^3 = \underset{\text{Ac. benzoglycoll.}}{2\,C^{18}H^8O^8} + 2\,HO + 2\,N^2.$$

La meilleure manière de préparer l'acide benzoglycollique consiste à faire passer du bioxyde d'azote dans l'acide hippurique en

[1] Strecker (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVIII, 54. — Socoloff et Strecker, ..., LXXX, 17.

présence de l'acide nitrique. A cet effet, on réduit l'acide hi
rique en poudre, et on le broie dans un mortier avec de l'acid
trique du commerce, de manière à en former une bouillie c
on introduit la masse dans une grande éprouvette à pied, e
y fait passer du bioxyde d'azote au moyen du cuivre méta
et de l'acide nitrique. Il faut avoir soin de n'emplir l'épro
qu'à la moitié, car il se produit beaucoup de mousse qui
rait occasionner un débordement. Lorsque le dégagemen
bioxyde d'azote n'est pas trop violent, ce gaz est complét
absorbé, et l'on voit s'élever du sein du mélange de petites
d'azote; peu à peu tout l'acide hippurique se dissout, et la
devient entièrement limpide; on continue d'y faire arriv
bioxyde jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte verte; l'opérati
termine dans l'espace de 5 ou 6 heures. Une certaine quanti
cide benzoglycollique se précipite déjà de la solution limpide
dant le passage du bioxyde d'azote; on en précipite le re
ajoutant de l'eau à la liqueur acide. Après avoir lavé le pr
avec un peu d'eau froide, on le neutralise par du lait de chau
chauffe la liqueur pour redissoudre le sel de chaux et on la je
un filtre; par le refroidissement, la solution filtrée dépose à
cristallisé le benzoglycollate de chaux: Comme ordinairem
sel est encore un peu coloré, on le lave avec un peu d'eau f
et on l'exprime.

La liqueur nitrique, d'où l'acide benzoglycollique a été p
pité par l'eau, contient en dissolution une certaine quantité
dernier. On l'en extrait en saturant cette liqueur par le carb
de potasse, concentrant par l'évaporation et faisant cristalli
se dépose alors des cristaux de nitrate de potasse, tandis
benzoglycollate de potasse, bien plus soluble, reste dans les
mères; on concentre davantage ces dernières, on enlève le no
dépôt de nitrate de potasse, et l'on précipite les nouvelles
mères par de l'acide nitrique concentré. Le précipité d'acide
zoglycollique qu'on obtient ainsi est ordinairement mélangé
assez grande quantité d'acide benzoïque. Pour enlever celui-ci
divise le précipité en deux parts; on en neutralise l'une par la ch
et, après y avoir ajouté l'autre part, on évapore le mélange à
cité; comme l'acide benzoglycollique déplace l'acide benzo
le mélange contient ce dernier à l'état libre, ce qui perme
l'en extraire au moyen de l'éther.

extraction de l'acide benzoglycollique de son sel de chaux est opération fort simple : il suffit de dissoudre ce sel dans l'eau, et ajouter à froid de l'acide chlorhydrique; l'acide benzoglycol-e se précipite alors sous la forme d'une poudre cristalline lé-. On l'obtient en cristaux plus gros, en dissolvant le sel de chaux s l'alcool, et en précipitant la solution par l'acide sulfurique; liqueur filtrée est ensuite abandonné à l'évaporation spontanée. L'acide benzoglycollique forme des prismes rhomboïdaux ($\infty P : P = 142°,20'$) qui prennent souvent l'aspect de tables minces la prédominance de deux faces prismatiques. Les cristaux ne dent rien de leur poids à 100°, mais, exposés longtemps à cette pérature, ils paraissent s'altérer peu à peu, surtout au contact l'air humide.

l est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau illante, qui le décompose graduellement. Lorsqu'on le chauffe s une quantité d'eau qui ne suffit pas pour le dissoudre, il fond gouttes oléagineuses. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément. l fond sur la lame de platine, et se prend, par le refroidissement, une masse cristalline. Chauffé plus fort, il émet des vapeurs s, parmi lesquelles on reconnaît celles de l'acide benzoïque, laissant un léger résidu de charbon.

l est promptement décomposé à chaud, par les acides éten-, en acide benzoïque et en acide glycollique (§ 131) :

$$\underset{\text{Ac. benzoglyc.}}{C^{18}H^{8}O^{8}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. benzoïq.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Ac. glycoll.}}{C^{4}H^{4}O^{6}}.$$

§ 1541. Les *benzoglycollates métalliques* sont en grande partie ables dans l'eau; plusieurs d'entre eux sont également solubles s l'alcool. Ils sont neutres aux papiers et possèdent une saveur ticulière peu marquée. La plupart des acides forts, même acide acétique, précipitent l'acide benzoglycollique de la solu-n de ses sels.

La composition des benzoglycollates se représente, d'une ma-ière générale, par la formule

$$C^{18}H^{7}MO^{8} = C^{18}H^{7}O^{7}, MO.$$

On peut maintenir en ébullition la solution des benzoglycollates s qu'elle se décompose comme l'acide libre.

Le *sel d'ammoniaque* perd de l'ammoniaque par l'évaporation.

Le *sel de potasse* s'obtient soit en saturant l'acide benzoglycol-lique par du carbonate de potasse, soit en précipitant le ben-

zoglycollate de chaux par le même carbonate. Il est fort soluble dans l'eau et l'alcool; par le refroidissement de sa solution saturée à l'ébullition, il se dépose sous la forme de tables très-larges et fort minces; par l'évaporation spontanée, on l'obtient à l'état de choux-fleurs.

Le *sel de soude*, $C^{18}H^{7}NaO^{8}$ + 6 aq., cristallise bien plus aisément que le sel de potasse. On l'obtient, par le refroidissement de sa solution saturée à chaud, sous la forme de grosses tables rhomboïdales. Il perd à 100° 15,42 p. c. = 6 atomes d'eau de cristallisation.

Le *sel de baryte*, $C^{18}H^{7}BaO^{8}$ + 2 aq., cristallise en fines aiguilles soyeuses, contenant 6,78 p. c. = 2 atomes d'eau de cristallisation qui se dégagent à 100°.

Le *sel de chaux*, $C^{18}H^{7}CaO^{8}$ + aq., s'obtient, ainsi que nous l'avons déjà dit, en saturant l'acide benzoglycollique par du lait de chaux. Il possède à un haut degré la propriété particulière aux solutions sursaturées, de manière qu'il arrive souvent que des solutions entièrement froides et ayant déjà déposé des cristaux se troublent après avoir été filtrées, et se prennent, au bout de quelque temps, en une gelée épaisse. Celle-ci, étant de nouveau filtrée, donne une eau-mère qui se prend aussi en masse au bout de quelque temps. Le sel constitue des aiguilles déliées et soyeuses, formant des groupes radiés; les cristaux ne s'altèrent pas à l'air, et ne changent pas de poids à 100°; l'eau de cristallisation (14,07 p. c. = 1 atome) qu'ils renferment ne se dégage qu'à 120°. 1 p. de sel se dissout dans 42,32 p. d'eau à 11°, et dans 7,54 p. d'eau bouillante.

Le *sel de magnésie* s'obtient en mélangeant des solutions bouillantes de benzoglycollate de chaux et de sulfate de magnésie, et en traitant par l'alcool absolu la masse concrétée par le refroidissement. Le benzoglycollate de magnésie cristallise, par l'évaporation et le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles, extrêmement fines et volumineuses.

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^{7}ZnO^{8}$ + 4 aq., s'obtient en mélangeant une solution bouillante de benzoglycollate de chaux avec du chlorure de zinc; il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles, incolores, minces, et groupées en étoiles. Il perd à 100° 14,54 p. c. = 4 atomes d'eau de cristallisation.

Le *sel de cuivre* s'obtient en mélangeant une solution bouillante de benzoglycollate de chaux avec du nitrate de cuivre; il se dépose,

par le refroidissement, à l'état de tables rhomboïdales d'un beau bleu. Ces cristaux sont fort peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. Les cristaux verdissent à 100°, en devenant opaques, mais sans perdre leur éclat; ils verdissent également (en se transformant probablement en sel anhydre) lorsqu'on les chauffe avec une quantité d'eau qui ne suffit pas pour les dissoudre.

Le *sel de fer*[1] (ferricum), $C^{18}H^7feO^8$, $feO = 3\ C^{18}H^7O^7, 2\ Fe^2O^3$, s'obtient sous la forme d'un précipité couleur de chair, par le mélange d'une solution de benzoglycollate de chaux avec une solution de chlorure ferrique; il est entièrement insoluble dans l'eau. Le sel séché à l'air perd, à 100°, 27,12 p. c. d'eau.

Le *sel de plomb* neutre renferme $C^{18}H^7PbO^8$. A froid, la solution du benzoglycollate de chaux donne avec l'acétate de plomb un abondant précipité caillebotté. Celui-ci est peu soluble dans l'eau froide; si on le traite par l'eau bouillante, il fond et finit par se dissoudre entièrement; par le refroidissement, on obtient d'abord un dépôt amorphe, puis des cristaux, groupés en hémisphères, d'un *sous-sel*, $2\ C^{18}H^7PbO^8, PbO + 3$ aq.; ce sous-sel fond entièrement à 100°, même après avoir perdu son eau de cristallisation. Les eaux-mères, séparées des cristaux précédents, déposent à la longue des aiguilles minces et courtes du sel neutre.

Lorsqu'on mélange une solution bouillante de benzoglycollate de chaux avec de l'acétate de plomb neutre, il se produit un précipité amorphe, presque entièrement soluble dans l'acide acétique. C'est un mélange de plusieurs sous-sels.

Enfin, en mélangeant à froid une solution de benzoglycollate de chaux avec du sous-acétate de plomb, on obtient des flocons d'un autre *sous-sel*, $C^{18}H^7PbO^8, 5PbO + 2$ aq., qui ne fondent pas dans l'eau bouillante, et s'y dissolvent très-peu.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^7AgO^8$, est anhydre. On l'obtient en mélangeant du nitrate d'argent avec une solution neutre de benzoglycollate d'ammoniaque. Le précipité est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, qui le dépose à l'état de petits cristaux microscopiques; ceux-ci, à l'état humide, noircissent promptement par l'action de la lumière.

§ 1542. Le *benzoglycollate d'éthyle* paraît se former en petite quantité lorsqu'on abandonne longtemps une solution alcoolique

[1] $fe = \frac{2}{3} Fe^2$.

zoglycollate de chaux par le même carbonate. Il est fort solu dans l'eau et l'alcool; par le refroidissement de sa solution satu à l'ébullition, il se dépose sous la forme de tables très-larg fort minces; par l'évaporation spontanée, on l'obtient à l'éta choux-fleurs.

Le *sel de soude*, $C^{18}H^7NaO^8 + 6$ aq., cristallise bien plus ment que le sel de potasse. On l'obtient, par le refroidissemen sa solution saturée à chaud, sous la forme de grosses tables rh boïdales. Il perd à 100° 15,42 p. c. = 6 atomes d'eau de cris sation.

Le *sel de baryte*, $C^{18}H^7BaO^8 + 2$ aq., cristallise en fines aig soyeuses, contenant 6,78 p. c. = 2 atomes d'eau de cristallis qui se dégagent à 100°.

Le *sel de chaux*, $C^{18}H^7CaO^8 + $ aq., s'obtient, ainsi que l'avons déjà dit, en saturant l'acide benzoglycollique par du l chaux. Il possède à un haut degré la propriété particulière au lutions sursaturées, de manière qu'il arrive souvent que des tions entièrement froides et ayant déjà déposé des cristaux se t blent après avoir été filtrées, et se prennent, au bout de qu temps, en une gelée épaisse. Celle-ci, étant de nouveau fil donne une eau-mère qui se prend aussi en masse au bout de que temps. Le sel constitue des aiguilles déliées et soyeuses, for des groupes radiés; les cristaux ne s'altèrent pas à l'air, et ne ch gent pas de poids à 100°; l'eau de cristallisation (14,07 p. c. 1 atome) qu'ils renferment ne se dégage qu'à 120°. 1 p. de s dissout dans 42,32 p. d'eau à 11°, et dans 7,54 p. d'eau bouill

Le *sel de magnésie* s'obtient en mélangeant des solutions bo lantes de benzoglycollate de chaux et de sulfate de magnésie, e traitant par l'alcool absolu la masse concrétée par le refroid ment. Le benzoglycollate de magnésie cristallise, par l'évapora et le refroidissement, sous la forme de longues aiguilles, extr ment fines et volumineuses.

Le *sel de zinc*, $C^{18}H^7ZnO^8 + 4$ aq., s'obtient en mélangeant solution bouillante de benzoglycollate de chaux avec du chlo de zinc; il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de l gues aiguilles, incolores, minces, et groupées en étoiles. Il p à 100° 14,54 p. c. = 4 atomes d'eau de cristallisation.

Le *sel de cuivre* s'obtient en mélangeant une solution bouill de benzoglycollate de chaux avec du nitrate de cuivre; il se dépos

: double décomposi-
t du cyanure de ben-

a chaud un grand
produit avec eux, par
s. Ainsi, avec le ben-
e anhydre (§ 1513).
. préalablement fondu
nzoïle, il n'y a presque
mélange s'élève un peu,
ombiner. Mais, si l'on
e : il se dégage du gaz
s la cornue des aiguilles
e récipient aucun corps
ne se compose que de
libre, qu'on peut isoler
de l'oxyde de carbone
réaction :

$C^{14}H^{6}O^{4} + C^{2}O^{2}$.

e. benzoïq.

par l'effet d'un double
te de benzoïle, lequel se
benzoïque et en oxyde
orte odeur formique,
aire exercée par l'acide

contact avec de l'hy-
agement considérable
orme en chlorure cui-
mpose avant d'arriver
reprenant le produit
rque qu'il présente l'o-
e de benzoïle (Chiozza).

$O, H + CuCl$.

de benzoïle.

ttaquer le chlorure de ben-

en toutes proportions avec
en être attaqué.

Ce chlorure, à l'état de pureté, se présente sous la forme d'un liquide incolore, entièrement limpide, d'une odeur extrêmement pénétrante, rappelant le raifort, et excitant le larmoiement. Il est inflammable et brûle avec une flamme lumineuse, très-fuligineuse et bordée de vert.

Il tombe au fond de l'eau sans s'y dissoudre. Sa densité est de 1,196 (Lieb. et Woehl.; de 1,25 à 15°, Cahours). Il bout à 196°. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 4,987.

L'eau bouillante le dissout peu à peu en le transformant entièrement en acide chorhydrique et en acide benzoïque. Il éprouve la même transformation lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps à l'air humide.

Il s'échauffe avec l'alcool, en produisant de l'acide chlorhydrique et du benzoate d'éthyle. Il n'agit pas sur l'éther pur. Lorsqu'on le chauffe avec de l'hydrate de phényle, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient du benzoate de phényle (§ 1522).

On peut le distiller sur de la chaux ou de la baryte anhydres, sans qu'il en soit décomposé. Mais, quand on le chauffe avec des solutions alcalines, il donne immédiatement du chlorure et du benzoate alcalins.

Il se décompose avec l'ammoniaque gazeuse en donnant du chlorhydrate d'ammoniaque et de la benzamide (§ 1552). La même réaction s'effectue par le contact du chlorure de benzoïle avec le carbonate d'ammoniaque.

L'aniline et plusieurs autres alcalis organiques s'attaquent également par le chlorure de benzoïle, et donnent des composés semblables à la benzamide.

Le chlorure de benzoïle et l'oxamide ne réagissent qu'à une température fort élevée, en donnant de l'acide chlorhydrique, du cyanure de phényle (benzonitrile), de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'eau (Chiozza) :

$$\underset{\text{Chlor. de benz.}}{C^{14}H^5O^2Cl} + \underset{\text{Oxamide.}}{C^4H^4N^2O^4} = HCl + \underset{\text{Cyan. de phén.}}{C^{14}H^5N} + \underset{\text{Ac. cyanh.}}{C^2HN} + C^2O^4 + 2HO.$$

Lorsqu'on fait agir le chlorure de benzoïle sur l'oxamate d'éthyle, on observe, à 160°, un dégagement d'acide chlorhydrique; il paraît se produire du cyanure de phényle, du benzoate d'éthyle, et de l'acide carbonique.

Certains bromures, iodures, sulfures et cyanures réagissent sur

chlorure de benzoïle, et donnent, par double décomposi-
n, du bromure, de l'iodure, du sulfure et du cyanure de ben-
le.

e chlorure de benzoïle attaque aussi à chaud un grand
bre de sels oxygénés à base d'alcali, et produit avec eux, par
lle décomposition, des acides anhydres. Ainsi, avec le ben-
e de soude, il donne de l'acide benzoïque anhydre (§ 1513).
rsqu'on mélange du formiate de soude, préalablement fondu.
duit en poudre, avec du chlorure de benzoïle, il n'y a presque
le réaction à froid ; la température du mélange s'élève un peu,
s deux corps semblent simplement se combiner. Mais, si l'on
ffe légèrement, la réaction est très-vive : il se dégage du gaz
bondance, et l'on voit se sublimer dans la cornue des aiguilles
de benzoïque. Il ne se condense dans le récipient aucun corps
de, et le résidu, parfaitement blanc, ne se compose que de
ure de sodium et d'acide benzoïque libre, qu'on peut isoler
des lavages à l'eau froide. Le gaz est de l'oxyde de carbone
L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$C^2HNaO^4 + C^{14}H^5ClO^2 = NaCl + C^{14}H^5O^4 + C^2O^2.$$

Form. de soude. Chlor. de benz. Ac. benzoïq.

est probable qu'il se produit d'abord, par l'effet d'un double
nge, du chlorure de sodium et du formiate de benzoïle, lequel se
mpose, au moment naissant, en acide benzoïque et en oxyde
arbone. Le résidu exhale bien une forte odeur formique,
elle paraît provenir d'une action secondaire exercée par l'acide
oïque sur l'excès de formiate de soude.

rsqu'on met le chlorure de benzoïle en contact avec de l'hy-
e de cuivre bien sec, il s'effectue un dégagement considérable
aleur ; une partie de l'hydrure se transforme en chlorure cui-
x, tandis que la plus grande partie se décompose avant d'arriver
ontact avec le chlorure de benzoïle. En reprenant le produit
me faible solution de potasse, on remarque qu'il présente l'o-
franche et caractéristique de l'hydrure de benzoïle (Chiozza).

$$C^{14}H^5O^2, Cl + HCu = C^{14}H^5O^2, H + CuCl.$$

Chlor. de benz. Hydr. de benzoïle.

potassium ne paraît pas attaquer le chlorure de ben-
pur.

sulfure de carbone se mélange en toutes proportions avec
lorure de benzoïle, et ne paraît pas en être attaqué.

Le soufre et le phosphore s'y dissolvent à chaud, et se déposent par le refroidissement, à l'état cristallin.

Le perchlorure de phosphore[1] ne paraît pas attaquer le chlorure de benzoïle.

§ 1545. *Combinaison de chlorure et d'hydrure de benzoïle* $C^{14}H^5ClO^2$, $C^{14}H^6O^2$. — L'essence d'amandes amères ne se convertit pas toujours entièrement en chlorure de benzoïle, lors même qu'on y fait passer un excès de chlore. Le produit, étant abandonné dans un flacon bouché, se prend peu à peu en une masse de lames brillantes et incolores, peu solubles dans l'alcool froid, et qu'il suffit de rincer avec ce liquide pour les avoir pures. Cette combinaison renferme atomes égaux de chlorure de benzoïle et d'hydrure de benzoïle.

Elle n'a presque pas d'odeur à l'état sec; mais, si on l'abandonne à l'état humide ou après l'avoir humectée d'alcool, elle émet des vapeurs acides, et prend alors l'odeur d'amandes amères. Elle est extrêmement fusible; si on la chauffe sans dépasser son point de fusion, elle peut conserver sa fluidité pendant quelque temps; mais, si on la frotte alors avec une baguette, elle se prend en une masse dure et cristalline. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle dégage l'odeur forte du chlorure de benzoïle; distillée, elle donne un mélange de chlorure de benzoïle et d'hydrure de benzoïle. L'eau chaude la convertit en hydrure de benzoïle, acide chlorhydrique et acide benzoïque.

L'acide sulfurique concentré la colore en jaune, et en dégage immédiatement de l'acide chlorhydrique; si l'on ajoute de l'eau au résidu, il se décolore en précipitant de l'hydrure de benzoïle et de l'acide benzoïque.

[1] Suivant MM. Liebig et Wœhler, le perchlorure de phosphore s'échaufferait beaucoup avec le chlorure de phosphore, en donnant de l'oxychlorure de phosphore, et qu'une huile douée d'une odeur extrêmement irritante.

En opérant avec des matières parfaitement pures, je n'ai pu observer aucune réaction à froid; à chaud, le perchlorure s'est simplement dissous dans le chlorure de benzoïle pour se déposer de nouveau par le refroidissement.

[2] LAURENT et GERHARDT (1850), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 123.

Dérivés chlorés du chlorure de benzoïle.

§ 1546. *Chlorure de chlorobenzoïle*, $C^{14}H^4ClO^2$, Cl. — Ce corps
[illegible] constituer le produit huileux que M. Chiozza[1] a obtenu en
[illegible]nt l'acide salicylique avec du perchlorure de phosphore
(1524) :

$$C^{14}H^6O^6 + 2\,PCl^5 = C^{14}H^4Cl^2O^2 + 2\,HCl + 2\,PO^2Cl^3.$$

Ac. salicyl. Chlor. de chlorobenz.

e chlorure de chorobenzoïle s'obtient difficilement à l'état de
eté. Il est plus pesant que l'eau, très-réfringent, et d'une
r suffocante. Mis en contact avec de l'eau froide, il perd sa
idité, et finit par se décomposer; l'eau bouillante le convertit
médiatement en acide chlorhydrique et en acide chloroben-
que.

i on le met en contact avec de l'hydrure de salicyle, en chauf-
légèrement le mélange, il se dégage de l'acide chlorhydrique,
résidu vert foncé se prend, par le refroidissement, en petites
illes incolores, qui présentent les caractères et la composition
alicylure de benzoïle (parasalicyle). Il est difficile de se rendre
pte de cette réaction.

e chlorure de chlorobenzoïle n'a pas encore été analysé.

Dérivés nitriques du chlorure de benzoïle.

1547. *Chlorure de nitrobenzoïle*[2], $C^{14}H^4(NO^4)O^2$,Cl. — Il se
ne par l'action du chlore sur l'hydrure de nitrobenzoïle. Il se
duit aussi lorsqu'on chauffe doucement du perchlorure de
sphore avec l'acide nitrobenzoïque; on obtient ainsi un mé-
ge d'oxychlorure de phosphore et de chlorure de nitrobenzoïle,
on soumet à la distillation. On met à part les dernières portions
distillent, on traite ce produit par l'eau froide, et, après l'avoir
digérer sur du chlorure de calcium, on le distille de nouveau.
e chlorure de nitrobenzoïle constitue un liquide jaune, bouil-
entre 265 et 268°, et d'une densité plus grande que celle de
u. Il est insoluble dans ce liquide. Exposé à l'air humide, il

[1] Chiozza (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVI, 102.
[2] Laurent (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 339. — Bertagnini, *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 268.

s'altère peu à peu en donnant de l'acide chlorhydrique et de fort beaux cristaux d'acide nitrobenzoïque.

Une lessive concentrée de potasse l'attaque rapidement à la température de l'ébullition, en donnant du chlorure et du nitrobenzoate. Le gaz ammoniac sec le convertit en une masse solide et cristallisable, composée de nitrobenzamide. L'aniline s'échauffe beaucoup avec lui, en donnant une substance cristallisable, qui est probablement la phényl-nitrobenzamide.

L'éther pur ne l'attaque pas. L'alcool absolu et l'esprit de bois s'échauffent avec lui en dégageant de l'acide chlorhydrique, et en produisant du nitrobenzoate d'éthyle ou de méthyle.

Bromure de benzoïle.

Composition probable : $C^{14}H^5O^2$, Br.

§ 1548. Cette combinaison[1] se produit par l'action directe du brome sur l'hydrure de benzoïle ; le mélange s'échauffe, et exhale d'épaisses fumées d'acide bromhydrique. On soumet le produit à l'action de la chaleur, afin d'en expulser tout l'acide bromhydrique, ainsi que l'excès de brome.

Le bromure de benzoïle constitue une masse feuilletée, molle et presque semi-fluide à la température ordinaire. Il fond à une douce chaleur en un liquide brunâtre. Il possède une odeur semblable à celle du chlorure de benzoïle, mais beaucoup moins forte et quelque peu aromatique. Il fume légèrement à l'air; si on le chauffe, il exhale des fumées plus fortes. Il est inflammable, et brûle avec une flamme claire et fuligineuse.

Il ne se décompose que lentement au contact de l'eau; il tombe au fond de ce liquide, et ne se convertit en acide bromhydrique et en acide benzoïque que par une ébullition prolongée.

Il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther, sans se décomposer.

Iodure de benzoïle.

Composition probable : $C^{14}H^5O^2$, I.

§ 1549. On l'obtient[2] aisément en chauffant l'iodure de potassium avec du chlorure de benzoïle. Il distille ainsi un liquide brun

[1] Liebig et Wœhler (1832), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, III, 266.
[2] Liebig et Wœhler (1832), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, III, 266.

rend, par le refroidissement, en une masse cristalline, co- un excès d'iode.

it de pureté, il est incolore, feuilleté, très-fusible; lors- fait fondre, il se décompose toujours en partie en déga- l'iode. Il présente une odeur semblable à celle du chlo- benzoïle, et se comporte comme ce corps avec l'eau et

AZOTURES DE BENZOÏLE.

Syn. : amides benzoïques.

Les azotures de benzoïle représentent de l'ammoniaque drogène est en partie remplacé par son équivalent de

e de benzoïle et d'hy- ène, ou benzamide. . $C^{14}H^{7}NO^{2} = N\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ H, \\ H \end{matrix}\right.$

e de benzoïle, de phé- et d'hydrogène, ou anilide. . . . . $C^{26}H^{11}NO^{2} = N\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{12}H^{5}, \\ H \end{matrix}\right.$

e de benzoïle, de phé- et de benzoïle, ou di- anilide. . . . . $C^{40}H^{15}NO^{4} = N\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{14}H^{5}O^{2}, \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right.$

e de benzoïle, de nitro- ényle et d'hydrogène, enzo-nitrocumide. . . $C^{37}H^{16}N^{2}O^{6} = N\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{18}H^{10}(NO^{4}), \\ H \end{matrix}\right.$

e de benzoïle, de mé- nitrophén. et d'hydro- , ou benzonitraniside. $C^{28}H^{12}N^{2}O^{6} = N\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ C^{14}H^{6}(NO^{4})O^{2}. \\ H \end{matrix}\right.$

l'autres azotures de benzoïle, § 1406[a] et § 1630.]

. Tous ces azotures se produisent par l'action du chlo- nzoïle sur l'ammoniaque (azoture d'hydrogène), sur l'a- ture de phényle et d'hydrogène), et sur d'autres alcalis :

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^{14}H^5O^2}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Azot. d'hydrog. Chlor. de benz.

$$= \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^{14}H^5O^2}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Azot. de benzoïle et d'hydrog. Chlor. d'hydrog.

On a aussi :

$$\mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^{12}H^5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{C^{14}H^5O^2}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Azot. de phényle et d'hydrog. Chlor. de benzoïle.

$$= \mathrm{N}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C^{12}H^5}\\ \mathrm{C^{14}H^5O^2}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right\}$$

Azot. de phényle, de benz. et d'hydrog. Chlor. d'hydrog.

§ 1552. Azoture de benzoïle et d'hydrogène, $C^{14}H^7N$ Ce corps[1], plus connu sous le nom de *benzamide*, se prod la réaction du chlorure de benzoïle et de l'ammoniaque.

Quand on fait passer du gaz ammoniaque sec sur du ch de benzoïle, la température s'élève, et il se produit une blanche qu'on lave à l'eau froide pour enlever le sel amm et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'eau chaude. Pour réaction soit complète, on est obligé de retirer plusieurs masse du vase, de l'exprimer et de la soumettre de nouveau tion du gaz.

Je préfère employer, pour cette préparation, le carbonate moniaque du commerce : il suffit de broyer, dans un mort chlorure de benzoïle avec ce sel employé en excès, de cl la masse légèrement afin de compléter la réaction, et de lav suite le produit à l'eau froide pour extraire le sel ammoni benzamide reste alors sur le filtre, et peut s'obtenir très-bie tallisée par la dissolution dans l'alcool ou dans l'eau boui

[1] Liebig et Wöhler (1832), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, III, 268. — S *Ann. der Chem. u. Pharm*, LXXV, 195. — Gerhardt et Chiozza, *Observat dites*

nzamide se dépose, par le refroidissement brusque de sa
dans l'eau bouillante, sous la forme de paillettes nacrées,
les au chlorate de potasse. Si le refroidissement est
le se prend en une bouillie de fines aiguilles soyeuses, de
de la caféine; au bout d'un certain temps, on voit se for-
ns la masse cristalline quelques cavités au centre des-
de gros cristaux viennent prendre naissance, et peu à peu
les aiguilles se transforment ainsi. Les cristaux appartien-
système rhombique. Combinaison observée, $\infty P . \infty \breve{P} \infty$.
ı face $\infty \breve{P} \infty$ prend souvent assez d'extension pour donner
staux l'aspect de tables; clivage parallèle à $\infty \grave{P} \infty$. Ils
crés et transparents. Ils fondent à 115° en un liquide in-
qui se prend, par le refroidissement, en une masse feuil-
une température plus élevée, la matière distille sans altéra-
ı vapeur a une odeur d'amandes amères; elle est fort in-
ble, et brûle avec une flamme fuligineuse.
ı froide ne dissout presque pas la benzamide; l'eau bouil-
dissout assez bien; lorsqu'elle est chargée d'ammoniaque,
ion s'effectue encore plus aisément; on peut maintenir en
on la solution aqueuse sans qu'il y ait décomposition.
l dissout aisément la benzamide; l'éther bouillant la dis-
alement, et la dépose sous la forme de cristaux parfaitement
nés.
oid, la potasse caustique ne dégage pas d'ammoniaque de
amide; mais la décomposition s'opère à l'ébullition, et

L'acide chlorhydrique concentré dissout la benzamide en produisant une combinaison particulière (§ 1553).

Lorsqu'on chauffe ensemble atomes égaux de benzamide et d'acide benzoïque anhydre, on obtient de l'acide benzoïque hydraté et du cyanure de phényle (benzonitrile, § 206) :

$$C^{14}H^7NO^2 + C^{28}H^{10}O^6 = 2\,C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^5N.$$

Benzamide. Ac. benz. anh. Ac. benz. hydr. Cyan. de phén.

Une métamorphose semblable s'observe si l'on chauffe la benzamide avec le chlorure de benzoïle :

$$C^{14}H^7NO^2 + C^{14}H^5O^2Cl = HCl + C^{14}H^6O^4 + C^{14}H^5N.$$

Benzamide. Chlor. de benz. Ac. benz. hyd. Cyan. de phén.

La composition de la benzamide ne différant de la composition du cyanure de phényle que par les éléments de l'eau (2 HO), il est aisé de comprendre que ce cyanure peut aussi se former par l'action de l'acide phosphorique anhydre ou de la baryte caustique sur la benzamide. Il se produit de même une certaine quantité de cyanure de phényle lorsqu'on fait passer la vapeur de la benzamide dans un tube de verre chauffé au rouge. Enfin, lorsqu'on fait fondre la benzamide avec du potassium métallique, la réaction donne encore naissance à du cyanure de phényle et à du cyanure de potassium.

Le peroxyde de plomb puce n'attaque pas la solution aqueuse de la benzamide ; mais, si l'on fait bouillir le mélange après y avoir ajouté un peu d'acide sulfurique ou nitrique, la matière s'oxyde lentement ; la liqueur filtrée qu'on obtient ainsi est incolore, mais, abandonnée au contact de l'air après addition d'ammoniaque, elle brunit et donne un dépôt ulmique.

La benzamide dissout l'oxyde de mercure (§ 1555) ; elle ne dissout que très-peu l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'argent.

Elle se combine avec le brome (§ 1554).

§ 1553. Le *chlorhydrate de benzamide*[1] renferme $C^{14}H^7NO^2$, HCl. La benzamide se dissout abondamment dans l'acide chlorhydrique concentré, à l'aide de la chaleur. La solution dépose, par le refroidissement, de longs prismes agglomérés. Cette combinaison est fort instable : les cristaux exhalent des vapeurs acides dès qu'ils sont sortis de leur eau-mère, et deviennent opaques à l'air, en perdant tout leur acide dans l'espace de quelques jours.

§ 1534. Le *bromure de benzamide*[1] renferme $C^{14}H^7NO^2$, Br^2. La

[1] Dessaignes (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXIV, 146.

benzamide se dissout dans le brome sans dégager d'acide bromhydrique; la solution étant abandonnée dans un flacon bouché, en hiver, dépose, au bout de quelques jours, des cristaux de bromure de benzamide. L'ammoniaque décompose immédiatement ces cristaux en mettant la benzamide en liberté; l'eau exerce la même décomposition, mais avec plus de lenteur.

§ 1555. *Azoture de benzoïle, de mercure et d'hydrogène*[1] ou benzamide mercurique, $C^{14}H^{6}HgNO^{2} = NHHg(C^{14}H^{5}O^{2})$. — La solution aqueuse de la benzamide dissout l'oxyde de mercure. Peu à peu la liqueur se prend en une bouillie de cristaux légers, colorés par l'oxyde en excès. On ajoute de l'alcool jusqu'à dissolution complète des cristaux, et l'on filtre. Par le refroidissement, il se forme une quantité de cristaux lamelleux d'un blanc éclatant.

Le chlorure de benzoïle et la benzamide mercurique réagissent très-vivement en produisant du chlorure de mercure, de l'acide benzoïque et du cyanure de phényle (benzonitrile); on ne parvient pas à arrêter cette métamorphose, même en opérant dans de la glace :

$$\underset{\text{Benzam. mercur.}}{C^{14}H^{6}HgNO^{2}} + \underset{\text{Chlor. de benz.}}{C^{14}H^{5}O^{2}Cl} = HgCl + \underset{\text{Ac. benzoïq.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Cyan. de phén.}}{C^{14}H^{5}N}.$$

§ 1556. *Azoture de benzoïle, de phényle et d'hydrogène*[2], benzanilide, ou phényl-benzamide, $C^{26}H^{11}NO^{2} = N(C^{14}H^{5}O^{2})(C^{12}H^{5})H$. — On obtient ce composé par l'action directe du chlorure de benzoïle ou de l'acide benzoïque anhydre sur l'aniline (azoture de phényle et d'hydrogène, § 1411) :

$$\underset{\text{Chlor. de benz.}}{C^{14}H^{5}O^{2}Cl} + \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}N} = HCl + \underset{\text{Benzanilide.}}{C^{26}H^{11}NO^{2}}.$$

$$\underset{\text{Ac. benzoïq. anhydre.}}{C^{28}H^{10}O^{6}} + 2\,C^{12}H^{7}N = 2\,HO + \underset{\text{Benzanilide.}}{2\,C^{26}H^{11}NO^{2}}.$$

Lorsqu'on mélange du chlorure de benzoïle avec l'aniline, il s'établit une réaction très-vive, et la masse se concrète par le refroidissement. On lave le produit à l'eau bouillante, pour extraire le chlorhydrate d'aniline, et l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant la partie insoluble dans l'eau.

La préparation de la benzanilide par l'acide benzoïque anhydre est aussi fort aisée. On observe fort bien, dans cette réaction, le dé-

[1] Laurent (1844), *Revue Scientif.*, XVI, 392.

[2] Dessaignes (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXIV, 146. — Gerhardt et Chiozza, *Observations inédites*.

[3] Gerhardt (1845), *Journ. de Pharm.*, [3] IX, 412. *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVII, 327.

gagement de l'eau. On chauffe l'acide anhydre avec un très-lé excès d'aniline, on lave le produit à l'eau légèrement aiguisée d cide chlorhydrique, et l'on fait cristalliser la benzanilide dans l'a cool bouillant.

La benzanilide s'obtient en paillettes brillantes, insolubles d l'eau. Chauffée avec de la potasse fondante, elle dégage de l'ani et donne du benzoate de potasse.

Le chlorure de benzoïle l'attaque à chaud en dégageant de l'a cide chlorhydrique et en donnant l'amide suivante.

Azoture de benzoïle, de phényle et de benzoïle[1], dibenzanil dibenzoïl-phénylamide ou phényl-dibenzamide, $C^{40}H^{15}NO^4 =$ $(C^{14}H^5O^2)^2(C^{12}H^5)$. — Lorsqu'on chauffe la benzanilide avec chlorure de benzoïle, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydri la masse, d'abord fluide, se concrète par le refroidissement. On la en digestion avec une solution de carbonate de soude pour en l'excédant de chlorure de benzoïle, et on la fait ensuite crista dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement, on obtient de aiguilles, brillantes, quelquefois des grains composés de sem bles aiguilles. Ce corps est peu soluble à froid dans l'alcool ordin

§ 1557. *Azoture de benzoïle, de nitrocuményle et d'hydrog* ou benzonitrocumide, $C^{32}H^{16}N^2O^6 = N(C^{14}H^5O^2)(C^{18}H^{10}NO^4)H$. A chaud, le chlorure de benzoïle attaque vivement la nitroc dine (§ 1844); le produit, lavé avec de l'eau acidulée, puis avec liqueur alcaline, et enfin avec de l'eau pure, se dissout facile dans l'alcool bouillant, et s'en sépare presque en entier, par le froidissement, sous la forme d'aiguilles d'un blanc éclatant.

§ 1558. *Azoture de benzoïle, de méthyl-nitrophényle et d'hydrog* ou benzonitraniside, $C^{24}H^{12}N^2O^8 = N(C^{14}H^5O^2)(C^{18}H^6(NO^4)O^2)H$. Ce corps s'obtient par la réaction du chlorure de benzoïle et méthyl-nitrophénidine (nitranisidine, § 1388). Lorsqu'on ch un mélange de ces deux substances, la réaction est très-vive obtient un produit solide qu'on lave successivement à l'acide ch hydrique, à l'eau alcaline et à l'eau pure; puis on le fait cri liser dans l'alcool bouillant.

La benzonitraniside se présente sous la forme de petites aig les de couleur blonde. Complétement insoluble dans l'eau fr

[1] Gerhardt et Chiozza (1853), *Compt. rend. de l'Acad.* XXXVII, 90.
[2] Cahours (1848), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXVI, 317.
[3] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 450.

haude, elle se dissout à peine dans l'alcool à la température
aire; l'alcool bouillant la dissout assez bien; l'éther la dis-
même à l'ébullition, en petite quantité, et la dépose, par le
dissement, sous la forme d'une poudre cristalline. Elle fond
e douce chaleur; une température plus élevée la volatilise.
e sulfurique concentré la dissout à l'aide d'une douce cha-
n se colorant en rouge-brun foncé.

Dérivés nitriques des azotures de benzoïle.

59. *Azoture de nitrobenzoïle et d'hydrogène* [1], ou nitro-
nide, $C^{14}H^{6}(NO^{4})NO^{2} = N(C^{14}H^{4}(NO^{4})O^{2})H^{2}$. — Ce corps
nt en petite quantité quand on fait fondre pendant quelque
du nitrobenzoate d'ammoniaque; mais ce procédé n'est pas
de, et il vaut mieux, suivant M. Chancel, faire agir l'am-
que sur le nitrobenzoate d'éthyle. On dissout cet éther
ne assez grande quantité d'alcool, et on ajoute à la dissolu-
l'ammoniaque liquide en quantité insuffisante pour préci-
éther; on abandonne ce mélange à lui-même dans un flacon
La transformation de l'éther nitrobenzoïque en nitrobenza-
st complète lorsqu'une petite quantité du liquide n'est plus
e par l'addition d'une grande quantité d'eau. Cette réaction
ue plus rapidement sous l'influence d'une douce chaleur.
l'action est terminée, on évapore le liquide au bain-marie;
refroidissement, la nitrobenzamide se prend en masse cris-
. Il suffit alors, pour l'avoir tout à fait pure, de la faire cris-
une ou deux fois dans un mélange d'éther et d'alcool.
nitrobenzamide ne se dissout qu'en petite quantité dans l'eau
; elle est plus soluble dans l'eau chaude. L'éther, l'alcool et
de bois la dissolvent avec facilité; elle cristallise fort bien,
raporation spontanée de ces trois derniers liquides, en belles
es allongées; par une évaporation lente, on obtient des
x très-nets et assez volumineux. Ces cristaux sont des tables
bles à celles du gypse, et qui dérivent d'un prisme rhomboï-
ique dont toutes les arêtes semblables sont tronquées. La ni-
zamide fond au-dessus de 100°, en un liquide qui cristallise
refroidissement.
uffée avec une dissolution concentrée de potasse, la nitro-

[1] (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXV, 45. — CHANCEL, *Compt. rend.*
. de Chim., 1849, p. 180.

benzamide se transforme en nitrobenzoate de potasse, avec dé gagement d'ammoniaque.

Le sulfhydrate d'ammoniaque convertit la nitrobenzamide en phényl-urée (§ 237) :

$$\underset{\text{Nitrobenzamide.}}{C^{14}H^{6}N^{2}O^{6}} + 6\,HS = \underset{\text{Phényl-urée.}}{C^{14}H^{8}N^{2}O^{2}} + 4\,HO + 6\,S.$$

§ 1560. *Azoture de nitrobenzoïle, de phényle et d'hydrogène* ou nitrobenzanilide. — Ce composé se produit probablement par la réaction de l'aniline et du chlorure de nitrobenzoïle; ces deux corps, en arrivant en contact, s'échauffent considérablement, dé gagent de l'acide chlorhydrique, et donnent une matière solide qui cristallise dans l'alcool en belles aiguilles brillantes.

Dérivés sulfurés des azotures de benzoïle.

§ 1561. *Azoture de sulfobenzoïle et d'hydrogène*[1], ou benzamide sulfurée, $C^{14}H^{7}NS^{2} = N(C^{14}H^{5}S^{2})H^{2}$. — Ce corps représente de la benzamide dont l'oxygène est remplacé par son équivalent de soufre.

En dissolvant le cyanure de phényle (benzonitrile, § 206) dans de l'alcool légèrement ammoniacal, et en faisant passer dans cette liqueur un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à refus, on voit bientôt celle-ci se colorer en jaune un peu brunâtre. Si, au bout de quelques heures, on concentre la liqueur par l'ébullition, puis qu'on ajoute de l'eau après l'avoir réduite au quart de son volume, on voit se séparer d'abord des flocons d'un jaune de soufre. Ce produit, traité par l'eau bouillante, se dissout tout entier, et se dépose, par un refroidissement très-lent, sous la forme de longues aiguilles jaunes, présentant un aspect satiné. C'est la benzamide sulfurée.

Traité par le bioxyde de mercure, ce corps se détruit en donnant naissance à de l'eau et à du sulfure de mercure, en régénérant du cyanure de phényle. Le potassium le décompose en donnant naissance à du sulfure et à du cyanure.

[1] Bertagnini (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 269.
[2] Cahours (1848), *Compt. rend. de l'Acad.* XXVII, 239.

CYANURE DE BENZOÏLE.

Composition probable : $C^{14}H^5O^2,Cy$.

§ 1562. On obtient ce corps[1] en distillant du chlorure de benzoïle avec du cyanure de mercure ; il passe ainsi une huile jaune, tandis qu'il reste du protochlorure de mercure dans la cornue.

A l'état de pureté, le cyanure de benzoïle constitue un liquide incolore ; mais il jaunit promptement. Il possède une odeur très-forte, excitant le larmoiement, et rappelant d'une manière éloignée celle de l'essence de cannelle. Sa saveur est âcre, douceâtre, avec un arrière-goût très-prononcé d'acide cyanhydrique. Il est plus pesant que l'eau, s'enfonce dans ce liquide, et s'y transforme peu à peu en acide benzoïque et en acide cyanhydrique ; cette transformation s'opère promptement à chaud. Il est inflammable, et brûle avec une flamme blanche très-fuligineuse.

AUTRES COMPOSÉS BENZOIQUES.

§ 1563. L'*acétate de benzoïle* (§ 1514), l'*angélate de benzoïle* (§ 5e), le *valérate de benzoïle* (§ 1063), le *pélargonate de benzoïle* (§ 1175), le *salicylate de benzoïle* (§ 1603), etc., sont des oxydes anhydres ou des oxydes renfermant deux radicaux différents. L'acétate de benzoïle, par exemple, représente l'oxyde d'acétyle et de benzoïle :

Acétate de benzoïle, ou acide acéto-benzoïque anhydre.	$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2.O \\ C^{14}H^5O^2.O \end{matrix}\right\}$.

β. *Sous-groupe stilbique.*

BENZOINE.

Composition : $C^{28}H^{12}O^4 = C^{28}H^{11}O^4,H$.

§ 1564. Cette substance[2] se rencontre quelquefois accidentellement dans l'essence d'amandes amères brute, et reste dans la cornue

[1] LIEBIG et WŒHLER (1832), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, III, 267.

[2] STANGE (1823), *Repert. der Pharm.*, XIV, 329. — ROBIQUET et BOUTRON-CHARLARD, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIV, 352. — LIEBIG et WŒHLER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, III, 276 — ZININ, *ibid.*, XXXIII, 186.

lorsqu'on rectifie cette essence avec de la chaux et du chlorure de fer. Pour l'extraire du résidu, on n'a qu'à enlever d'abord la chaux et le fer au moyen de l'acide chlorhydrique, et à dissoudre le résidu dans l'alcool.

M. Zinin a enseigné le moyen de préparer la benzoïne à volonté : il suffit, pour l'obtenir, de mélanger l'essence d'amandes amères brute, contenant de l'acide cyanhydrique, avec son volume d'une dissolution alcoolique et saturée de potasse caustique. Le liquide se prend en masse souvent au bout de quelques minutes. On exprime le produit, et on le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool ; sa quantité est sensiblement égale à celle de l'essence employée.

L'hydrure de benzoïle pur se transforme presque aussi rapidement en benzoïne, si on le traite par une dissolution faible de cyanure de potassium dans l'alcool.

Il est à remarquer que l'essence d'amandes amères ne fournit pas toujours la même quantité de benzoïne : le succès de l'opération dépend entièrement de l'âge de l'essence et de la proportion d'acide cyanhydrique qu'elle renferme. Avant de faire cette préparation sur beaucoup de matière, il faut toujours s'assurer d'abord par quelques essais, de la qualité de l'essence qu'on veut transformer. Lorsque le mélange d'alcali et d'essence prend rapidement une consistance cristalline, et que la partie restée liquide ne se colore que légèrement, c'est un indice de la bonne qualité de l'essence ; si, au contraire, le mélange demeure longtemps liquide, s'il brunit fortement et prend une consistance caillebottée dès les parties qui baignent les parois du vase où l'on opère, on n'obtient que fort peu de benzoïne, et le produit est souillé d'hydrure de cyanobenzoïle (§ 1503). Dans ce dernier cas, M. Zinin prescrit de transformer l'essence en hydrure de benzoïle pur, et de traiter ensuite celui-ci par une solution alcoolique de cyanure de potassium ou par une solution alcoolique de potasse, à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'acide cyanhydrique.

La benzoïne s'obtient entièrement blanche si on la dissout dans l'eau bouillante et qu'on fasse recristalliser dans l'alcool le précipité qui se dépose par le refroidissement de la solution aqueuse.

Il est difficile de se rendre compte du mode d'action que l'acide cyanhydrique ou le cyanure de potassium exercent sur l'hydrure de benzoïle, car la benzoïne présente la même composition

que cet hydrure; seulement son poids atomique est double.

La benzoïne s'obtient en cristaux transparents, très-brillants et forme prismatique. Elle n'a ni odeur ni saveur. Elle fond, à 120°, un liquide incolore qui se prend de nouveau en une masse de staux radiés; à une température plus élevée, elle bout et dis-. Elle s'enflamme aisément, et brûle avec une flamme claire et gineuse.

lle est insoluble dans l'eau froide; à la température de l'ébul-n, elle s'y dissout en petite quantité, et s'en sépare par le re-dissement à l'état de petites aiguilles cristallines.

Quand on dirige sa vapeur à travers un tube de verre chauffé au ge, elle se transforme de nouveau en hydrure de benzoïle.

lle se dissout dans l'acide sulfurique avec une couleur violette; haud, le mélange noircit.

Traitée à chaud par du chlore, elle se convertit en benzile et acide chlorhydrique :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^4} + Cl^2 = \underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^4} + 2\ HCl.$$

L'acide nitrique détermine à chaud la même métamorphose. brome l'attaque vivement en dégageant de l'acide bromhy-que.

Quand on la dissout dans une solution alcoolique de potasse, la colore en violet, et se convertit, par l'ébullition, en benzilate potasse avec dégagement d'hydrogène :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^4} + KO,HO = \underset{\text{Benzilate de pot.}}{C^{28}H^{11}KO^6} + H^2.$$

En la faisant fondre avec de la potasse, on la convertit en ben-te, aussi avec dégagement d'hydrogène :

$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^4} + 2\ (KO,HO) = 2\ \underset{\text{Benzoate de pot.}}{C^{14}H^5KO^4} + 2\ H^2.$$

Abandonnée avec de l'ammoniaque dans un flacon bouché, elle me différents produits azotés (§ 1565).

Le perchlorure de phosphore attaque vivement la benzoïne; e forme de l'oxychlorure de phosphore et d'autres produits qu'il difficile de purifier (Cahours).

L'acide cyanhydrique paraît être sans action sur la benzoïne.

Dérivés ammoniacaux de la benzoïne.

§ 1565. M. Laurent a décrit deux composés renfermant les éléments de la benzoïne, plus de l'ammoniaque, moins de l'eau :

$$\underset{\text{Benzoïnamide.}}{C^{84}H^{36}N^4} = 3\ \underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^4} + 4\ NH^3 - 12\ HO,$$

$$\underset{\text{Benzoïnam.}}{C^{56}H^{24}N^2O^2} = 2\ \underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^4} + 2\ NH^3 - 6\ HO.$$

α. *Benzoïnamide*[1], $C^{84}H^{36}N^4 = 2\ C^{42}H^{18}N^2$. C'est un isomère ou un polymère de l'hydrobenzamide (§ 1483). On l'a obtenu en abandonnant de la benzoïne avec de l'ammoniaque aqueuse, dans un flacon bouché; au bout de deux mois, on y a trouvé une poudre blanche, presque insoluble dans l'alcool et l'éther bouillant (la benzoïne y est, au contraire, assez soluble); après avoir enlevé l'ammoniaque, on a fait bouillir le résidu avec de l'alcool, pour enlever la benzoïne non transformée, puis on l'a traitée par une grande quantité d'éther bouillant, qui a déposé la benzoïnamide par le refroidissement.

La benzoïnamide est blanche, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool et l'éther. Vue au microscope, elle offre des aiguilles soyeuses excessivement fines.

Après avoir été fondue, elle se prend, par le refroidissement, en une masse fibreuse. Elle distille sans altération.

Elle a donné à l'analyse :

	Expérience.	Calcul.
Carbone.	83,45	84,56
Hydrogène. . .	5,55	6,04
Azote.	8,94	9,40
	97,94	100,00

β. *Benzoïnam*[2], $C^{56}H^{24}N^2O^2$. Lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois, dans un flacon bouché, un mélange d'alcool, d'ammoniaque et de benzoïne, on obtient quelquefois, outre la benzoïnamide, plusieurs produits, qu'il est extrêmement difficile de séparer les uns des autres. Parmi ces produits, il en est un que M. Laurent a isolé, et qui possède les propriétés suivantes : il se précipite sous la forme d'aiguilles blanches, microscopiques

[1] Laurent (1837), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVI, 189.
[2] Laurent (1845), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1845, p. 37.

odores, et insolubles dans l'eau. L'éther et l'huile de pétrole le dissolvent en très-petite quantité. Par le refroidissement, ces deux liquides se remplissent tellement d'aiguilles soyeuses, qu'on pourrait croire, au premier aspect, que le benzoïnam est assez soluble. Il est fusible, et cristallise en partie en aiguilles par le refroidissement.

L'analyse du benzoïnam a donné :

	Expérience.		Calcul.
Carbone. . . .	82,9	82,9	83,15
Hydrogène. . .	5,8	6,0	5,90
Azote.	7,4	7,4	6,90
Oxygène. . . .	3,9	3,7	4,05
	100,00	100,00	100,00

La potasse paraît être sans action sur le benzoïnam.

L'acide chlorhydrique, en présence de l'alcool bouillant, le dissout facilement; quand on étend d'eau cette dissolution, il se précipite un peu de benzoïnam; l'ammoniaque précipite le reste; la solution alcoolique et acide très-concentrée ne donne pas de précipité avec le bichlorure de platine.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur, en prenant une teinte rougeâtre. L'eau versée dans cette solution en précipite des flocons orangés.

Benzile.

Syn : sous-oxyde de stilbène.

Composition : $C^{28}H^{10}O^{4}$.

§ 1566. Le benzile[1] se produit par la déshydrogénation de la benzoïne, sous l'influence du chlore ou de l'acide nitrique :

$$C^{28}H^{12}O^{4} + Cl^{2} = 2\ HCl + C^{28}H^{10}O^{4},$$
$$\underset{\text{Benzoïne.}}{C^{28}H^{12}O^{4}} + O^{2} = 2\ HO + \underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^{4}}.$$

M. Laurent prépare le benzile en faisant passer un courant de chlore sur de la benzoïne maintenue en fusion, tant qu'il se dégage du gaz chlorhydrique.

[1] Laurent (1835), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIX, 402. — *Revue scientif.*, XIX, 448. — Zinin, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIV, 190. — Gregory, *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1845, p. 308.

On l'obtient encore plus aisément, suivant M. Zinin, en chauffant doucement la benzoïne avec deux fois son poids d'acide nitrique concentré : la substance fond alors, et l'action est complète dès qu'il surnage une huile limpide, et que le dégagement de vapeurs rouges a cessé. On purifie le produit par la cristallisation dans l'éther ou dans l'alcool.

M. Gregory a obtenu une fois du benzile, au lieu de la benzoïne, en ajoutant de l'acide cyanhydrique à de l'essence d'amandes amères brute, ainsi qu'une solution alcoolique de potasse, et en chauffant ensuite légèrement sans faire bouillir.

Le benzile s'obtient sous la forme de beaux prismes hexagonaux réguliers ; les bases sont remplacées soit par des sommets rhomboédriques, soit par un anneau de facettes conduisant à la pyramide hexagonale (∞ P. o P. P ; inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P = 120°, ∞ P : P = 134° et 152°) ; dans ces cristaux, on trouve ordinairement dans le sens de l'axe un canal creux à six pans. Il est jaunâtre, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il est fusible et volatil sans décomposition ; par le refroidissement, il se solidifie, entre 90 et 92°, en une masse fibreuse.

L'acide nitrique bouillant ne l'attaque pas. L'acide sulfurique le dissout à chaud, et l'eau le précipite de la solution.

Une dissolution aqueuse et bouillante de potasse ne l'attaque pas ; mais, si l'on y fait agir une dissolution alcoolique de potasse, celle-ci prend la couleur de la teinture du tournesol, se décolore par l'ébullition et renferme alors du benzilate de potasse :

$$\underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^4} + KO,HO = \underset{\text{Benzil. de potasse.}}{C^{28}H^{11}KO^6}.$$

Quand on verse de l'ammoniaque dans une solution alcoolique et bouillante de benzile, on obtient des produits qui diffèrent suivant la concentration et la durée du contact (Voy. § 1568).

Lorsqu'on traite le benzile par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient un dépôt de soufre, et une huile épaisse, jaune et d'une odeur alliacée ; ce produit s'obtient aisément en plus grande quantité par la distillation du benzile avec une solution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque.

Par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le benzile, il se forme deux ou trois produits, dont l'un (*hydrobenzile*) renferme $C^{28}H^{12}O^2$, suivant M. Zinin. C'est un corps insoluble dans l'eau

aisément soluble dans l'alcool et l'éther, et cristallisant de ses solutions sous la forme de lentilles concaves-convexes. Ces cristaux fondent à 47°, en un liquide incolore, qui distille sans altération, et se prend en masse cristallisée à 42°. Leur odeur ressemble à celle de l'essence d'amandes amères; leur saveur est à la fois sucrée et piquante. Ils se dissolvent aisément dans l'acide sulfurique; l'eau les en reprécipite. Le chlore les attaque très-difficilement. Une solution alcoolique de potasse ne paraît pas les altérer par l'ébullition.

§ 1567. *Cyanhydrate de benzile*[1], $C^{28}H^{10}O^4$, CyH. — Lorsqu'on dissout le benzile dans l'alcool bouillant, et qu'on y ajoute à peu près un poids égal d'acide cyanhydrique presque anhydre, le mélange dépose peu à peu des tables rhombes, d'une blancheur éclatante, assez volumineuses, et d'un aspect vitreux. Ces cristaux fondent par la chaleur, en se décomposant et en laissant du benzile. Ni l'eau bouillante ni l'acide chlorhydrique concentré et bouillant ne les altèrent. Chauffés avec de l'ammoniaque aqueuse ou avec de l'acide nitrique, ils laissent du benzile.

Lorsqu'on ajoute à la solution alcoolique du cyanhydrate de benzile une solution alcoolique de nitrate d'argent, il se précipite du cyanure d'argent, et le liquide restant donne des cristaux de benzile.

La solution alcoolique de ce cyanhydrate, chauffée avec du bioxyde de mercure, donne du mercure métallique, et l'on remarque en même temps fort distinctement l'odeur de l'éther benzoïque.

Dérivés ammoniacaux du benzile.

§ 1568. M. Laurent[2] a décrit plusieurs composés renfermant les éléments du benzile et de l'ammoniaque, moins les éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Imabenzile.}}{C^{28}H^{11}NO^2} = \underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^4} + NH^3 - 2\,HO.$$

$$\underset{\text{Benzilimide.}}{C^{56}H^{22}N^2O^4} = 2\,\underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^4} + 2\,NH^3 - 4\,HO.$$

$$\underset{\text{Benzilam.}}{C^{56}H^{18}N^3} = 2\,\underset{\text{Benzile.}}{C^{28}H^{10}O^4} + 2\,NH^3 - 8\,HO.$$

On a fait dissoudre du benzile dans l'alcool absolu, à l'aide de la chaleur, et, pendant que la liqueur était encore chaude, on y a fait passer un courant d'ammoniaque sèche. Par le refroidissement,

[1] Zinin (1840), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIII, 189.
[2] Laurent, *Revue scientifiq.*, X, 122; XIX, 410.

et toujours sous l'influence du courant, il s'est formé un blanc et pulvérulent; au bout de vingt-quatre heures de rep dépôt était recouvert de petites aiguilles, et la dissolution r mait d'autres matières. Le tout était un mélange d'*imabe* presque insoluble dans l'alcool et l'éther bouillants, de *b mide*, un peu soluble dans l'alcool et l'éther, de *benzilam*, soluble dans l'alcool et l'éther, et d'une huile très-soluble l'alcool et l'éther.

α. *Imabenzile*, $C^{28}H^{11}NO^{2}$. Ce composé reste sur le filtre qu'on porte à l'ébullition le produit de la réaction précéde qu'on filtre le mélange. Pour le purifier, on le lave à l'éther présente alors sous la forme d'une poudre blanche, sans odeu soluble dans l'eau, et très-peu soluble dans l'alcool et dans l' bouillants; la matière dissoute par ces derniers solvants se pré par le refroidissement, sous la forme d'une poudre cristallin examinée au microscope, offre des prismes droits rhomboi dont les bases sont remplacées par deux facettes triangulaires

Il a donné à l'analyse :

	Expérience.		Calcul.
Carbone.	80,0	80,34	80,4
Hydrogène. . . .	5,3	5,18	5,3
Azote.	7,3	6,80	6,7
Oxygène.	7,4	7,68	7,6
	100,0	100,00	100,0

L'imabenzile entre en fusion vers 140°. Après avoir été f il devient d'abord mou et visqueux par le refroidissement, se solidifie très-lentement sans cristalliser. Mais alors il est d posé, car il se dissout aisément dans l'éther, en donnant au deux produits, dont l'un est peu soluble dans l'éther.

Par la distillation, il ne laisse pas de résidu de charbon donne pas de matières gazeuses, du moins quand on opère s petites quantités.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le diss sément : l'eau produit dans la solution un précipité de b mide.

L'acide chlorhydrique en dissolution dans l'alcool n'agit p l'imabenzile. L'acide nitrique, légèrement échauffé, le déco rapidement, avec dégagement de vapeurs rouges; au b

quelques secondes, l'imabenzile se trouve changé en une huile jaunâtre qui cristallise par le refroidissement; cette matière, insoluble dans l'ammoniaque, se dissout aisément dans l'alcool, et y cristallise en petites aiguilles groupées autour d'un centre. L'acide chlorique ordinaire dissout aisément l'imabenzile à l'aide d'une douce chaleur; lorsqu'on étend d'eau la solution, elle laisse déposer le benzilam.

β. *Benzilimide*, $C^{56}H^{22}N^2O^4 = 2\,C^{28}H^{11}NO^2$. C'est un isomère ou un polymère de l'imabenzile. Pour l'obtenir, on peut traiter le benzile par l'ammoniaque, ou bien faire bouillir l'imabenzile avec une dissolution alcoolique de potasse. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches, soyeuses, extrêmement fines, qui, vues au microscope, sont réunies en faisceaux ou en boules radiées très-belles. Il est médiocrement soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il a donné à l'analyse.

	Expérience.	Calcul.
Carbone. . . .	80,0	80,4
Hydrogène. . .	5,6	5,3
Azote.	7,0	6,7
Oxygène. . . .	7,4	7,6
	100,0	100,0

La benzilimide entre en fusion vers 130°, en donnant une matière qui devient gommeuse et ne se solidifie que lentement à la température ordinaire, sans cristalliser. Elle distille en apparence sans se décomposer; mais le produit de la distillation est très-soluble dans l'éther, et y cristallise en aiguilles par l'évaporation.

Une dissolution bouillante de potasse est sans action sur la benzilimide.

L'acide chlorhydrique ne la décompose pas. L'acide nitrique l'attaque aisément par une douce chaleur; il se produit une huile jaunâtre qui cristallise par le refroidissement; cette huile est insoluble dans l'ammoniaque, mais elle se dissout dans l'éther et y cristallise en aiguilles. L'acide sulfurique dissout aisément la benzilimide à chaud; lorsqu'on étend d'eau la liqueur, il se forme un précipité de benzilam.

γ. *Benzilam*, $C^{56}H^{18}N^2$. On peut obtenir ce composé en traitant le benzile par l'ammoniaque, ou en dissolvant l'imabenzile ou la benzilimide dans l'acide sulfurique. Il se présente sous la forme de beaux prismes incolores, appartenant au système rhombique. Com-

binaison observée, ∞ P̈ ∞ . ∞ Ṗ ∞ . Ṗ ∞, avec ∞ P subord
Inclinaison des faces, ∞ P̈ ∞ : ∞ P ∞ = 90°; ∞ P̈∞ : ∞
115°; Ṗ ∞ : Ṗ = 106°.

Il a donné à l'analyse :

	Expérience.	Calcul.
Carbone.	87,63	87,94
Hydrogène. . . .	5,00	4,73
Azote.	7,00	7,33
	99,63	100,00

Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il entre en fusio
105°, et, s'il a été incomplétement fondu, il recristallise
guilles, par le refroidissement; mais si la fusion a été complè
peut rester liquide à une température bien plus basse, et s
difie ensuite sans cristalliser; si alors on le réchauffe très-douce
il devient opaque et cristallin.

Il distille sans altération. Une dissolution alcoolique et
lante de potasse est sans action sur lui. L'acide sulfurique l
sout aisément. L'acide nitrique le transforme en une huile qui
tallise en aiguilles par le refroidissement.

δ. Un quatrième composé a été obtenu par M. Zinin[1], en
tant une dissolution alcoolique et chaude de benzile par l'a
niaque liquide. Ce composé était soluble dans l'alcool, et cri
sait en aiguilles minces, aplaties, chatoyantes; il se dissolvait
altération dans une solution alcoolique de potasse, d'ammoni
et d'acide chlorhydrique. M. Zinin représente sa compositio
les rapports, très-contestables, $C^{42}H^{15}N^{4}O^{2}$, d'après les an
suivantes :

	Expérience.		Calcul.
Carbone. . . .	84,12	84,2	84,84
Hydrogène. . .	5,12	5,2	5,05
Azote.	4,83	4,4	4,71
Oxygène. . .	5,93	6,2	5,40
	100,00	100,0	100,00

Selon M. Zinin, il se produit, en même temps que le co
précédent, de l'éther benzoïque et une autre substance crist
en aiguilles.

[1] ZININ, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIV, 190.

ACIDE BENZILIQUE.

Syn. : acide stilbique.

Composition : $C^{28}H^{12}O^{6} = C^{28}H^{11}O^{5}, HO$.

1569. Cet acide[1] se produit par l'action des alcalis sur le ben-
. On dissout à chaud le benzile dans une solution alcoolique et
illante de potasse caustique ; il se manifeste alors une coloration
ette, qui disparaît par une ébullition prolongée. On arrête les
itions de benzile quand le liquide présente une réaction franche-
nt alcaline, et qu'il se mélange complétement à l'eau sans la
ıbler. Il faut alors l'évaporer à siccité, abandonner la masse,
ès l'avoir broyée, dans une atmosphère d'acide carbonique,
qu'à ce que toute la potasse soit carbonatée, et que la solution
olique du produit ne présente plus de réaction alcaline. Enfin,
dissout le mélange dans l'alcool, on enlève le carbonate à l'aide
filtre, on décolore par le charbon, et l'on évapore le sel. La so-
on aqueuse de ce dernier étant sursaturée à chaud par de l'a-
e chlorhydrique, dépose, par le refroidissement, des aiguilles
lantes d'acide benzilique.

Cet acide est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans
u bouillante ; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il est
s odeur ni saveur, ne perd pas de son poids à 100°, et fond à
'en un liquide incolore. A une température plus élevée, celui-ci
git et finit par développer des vapeurs violettes, qui se conden-
t en un liquide huileux, âcre et rougeâtre, insoluble dans l'eau,
ble dans l'alcool, et pouvant distiller sans altération ; il reste
même temps un charbon brillant.

L'acide benzilique se colore en beau cramoisi au contact de l'a-
e sulfurique concentré ; cette teinte se conserve pendant plu-
rs heures, disparaît au contact de l'eau, et reparaît par la con-
tration du mélange.

L'acide nitrique dissout à chaud l'acide benzilique ; l'eau l'en
cipite sans altération. Le perchlorure de phosphore convertit
ide benzilique en chlorure de benzile.

[1] LIEBIG (1839), *Traité de Chim. organ.*, édit. franç., I, 270. — ZININ, *Ann. der* [illegible] *Pharm.*, XXXI, 329.

Dérivés métalliques de l'acide benzilique. Benzilates.

§ 1570. Les benzilates neutres se représentent d'une manière générale par la formule :

$$C^{28}H^{11}MO^{6} = C^{28}H^{11}O^{5},MO.$$

Ils se colorent en cramoisi par l'acide sulfurique concentré ; ce caractère les distingue des benzoates, qui ne présentent pas cette coloration.

Le *benzilate de potasse* renferme $C^{28}H^{11}KO^{6}$. Les cristaux de ce sel sont anhydres, incolores, transparents, très-solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. La solution aqueuse se prend, par la concentration, en une bouillie de tables minces. Chauffés au-dessus de 200°, les cristaux fondent en un liquide incolore, et développent, à une température plus élevée, une vapeur blanche, qui se condense en un liquide huileux, insoluble dans l'eau, en même temps qu'il reste du charbon et du carbonate.

Le *benzilate de plomb*, $C^{28}H^{11}PbO^{6}$, s'obtient par l'acide benzilique et l'acétate de plomb neutre ; c'est une poudre blanche, un peu soluble dans l'eau bouillante. Il ne s'altère pas à 100°, fond à une température plus élevée en un liquide rouge, et développe une vapeur violette.

Le *benzilate d'argent*, $C^{28}H^{11}AgO^{6}$, s'obtient en mélangeant le benzilate de potasse avec le nitrate d'argent ; le précipité constitue une poudre blanche, un peu soluble dans l'eau bouillante. Chauffé à 100°, il prend une couleur bleue, sans perdre de son poids ; quand on le chauffe plus fort, il développe une vapeur violette.

Chlorure de benzile.

Composition : $C^{28}H^{11}O^{4},Cl$.

§ 1571. Ce corps[1] se produit par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzilique ; l'action est très-vive, et, outre du chlorure de benzile, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore :

$$\underset{\text{Ac. benzilique.}}{C^{28}H^{12}O^{6}} + PCl^{5} = HCl + PCl^{3}O^{2} + \underset{\text{Chlor. de benzile.}}{C^{28}H^{11}O^{4}Cl}.$$

On obtient le chlorure de benzile à l'état de pureté en rectifiant

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 350.

le produit liquide, et en ne recueillant que les portions qui distillent à une température supérieure à 250°.

Le chlorure de benzile est une huile incolore, d'une odeur forte, plus pesante que l'eau, et bouillant vers 270°. Exposé au contact de l'air, il s'altère promptement en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzilique. Une dissolution concentrée de potasse caustique l'attaque promptement à chaud, en donnant du chlorure et du benzilate.

L'ammoniaque et l'aniline donnent avec lui des produits cristallisables.

IV.

GROUPE SALICYLIQUE OU PHÉNYL-CARBONIQUE.

§ 1572. Les composés salicyliques représentent les types métal, oxyde, chlorure, azoture, dans lesquels H est remplacé par le radical *salicyle*, $C^{14}H^5O^4$, ou par les dérivés chlorés, bromés, nitriques, etc., de ce radical; ils contiennent O^2 de plus que les combinaisons correspondantes du groupe benzoïque.

Les termes principaux du groupe salicylique sont :

Salicyle. . . . . $C^{28}H^{10}O^8 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ C^{14}H^5O^4 \end{matrix}\right\}$,

Hydrure de salicyle. . . . $C^{14}H^6O^4 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ H \end{matrix}\right\}$,

Saligénine. . . . . $C^{14}H^8O^4 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ H \end{matrix}\right\} \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}$,

Acide salicylique anhydre. $C^{28}H^{10}O^{10} = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4.O \\ C^{14}H^5O^4.O \end{matrix}\right\}$,

Acide salicylique. . . . . $C^{14}H^6O^6 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4.O \\ HO \end{matrix}\right\}$,

Chlorure de salicyle. . . . $C^{14}H^5ClO^4 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ Cl \end{matrix}\right\}$,

Azot. de salic. et d'hydrog. $C^{14}H^7NO^4 = N \left\{\begin{matrix} C^{14}H^5O^4 \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Le radical salicyle renferme les éléments du radical phényle et de l'acide carbonique ($C^{14}H^5O^4 = C^2O^4 + C^{12}H^5$); aussi n'est-il pas

rare de voir les composés salicyliques se convertir en composés p niques (§ 1336), sous l'influence de certaines actions énergiq Lorsqu'on distille, par exemple, l'acide salicylique avec un exc baryte ou de chaux caustique, il se dédouble en acide phéniq en acide carbonique; dans les mêmes circonstances, le salicyla méthyle se convertit en phénate de méthyle, et le salicylate d'é en phénate d'éthyle. Les dérivés chlorés, bromés et nitriques d cide salicylique produisent volontiers, en se métamorphosant, d rivés chlorés, bromés et nitriques de l'acide phénique. Récipro ment, certains composés phéniques peuvent être transform composés salicyliques : l'acide phényl-carbamique (§ 125), exemple, se convertit, par l'acide nitreux, en acide salicyli Toutes ces réactions autorisent à considérer les composés cyliques comme des combinaisons phényl-carboniques : d'a cela, l'acide salicylique représente le carbonate de phényle et d drogène, c'est-à-dire l'*acide phényl-carbonique :*

$$\underset{\text{Ac. salicyliq.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} = \left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{4}.O \\ HO \end{matrix}\right\} C^{2}O^{4}.$$

Sous l'influence d'agents à la fois oxydants et chlorurant composés salicyliques se transforment en perchloroqui (§ 1461); cette réaction les rattache par conséquent au gr quinonique.

Le groupe salicylique se relie aussi directement au groupe zoïque : si l'on chauffe du benzoate de cuivre à 220° environ obtient, entre autres produits, du salicylate de cuivre; si l'o tille l'acide salicylique avec du perchlorure de phosphore, on cueille du chlorure de chlorobenzoïle.

Enfin plusieurs réactions établissent un passage entre les c posés salicyliques et les composés indigotiques (§1758) : l'in bleu peut être converti par la potasse caustique en acide salicyl et par l'acide nitrique dilué en acide nitrosalicylique.

Salicyle.

Syn. : Salicylure de salicyle.

Composition : $C^{28}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{5}O^{4}, C^{14}H^{5}O^{4}$.

§ 1573. Ce corps n'a pas encore été préparé. Il est probab qu'on l'obtiendrait par la réaction de l'hydrure de salicyle et chlorure de salicyle (§ 1629).

§ 1573[e]. *Salicylure de benzoïle*[1], dit aussi parasalicyle, spirine, $C^{28}H^{10}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{4}, C^{14}H^{5}O^{2}$. — Quand on chauffe du salicylure de cuivre à 220°, il brunit en dégageant une huile jaune où se déposent peu à peu des cristaux de salicylure de benzoïle; en même temps il se dégage un peu d'acide carbonique, et du salicylate cuivreux reste pour résidu. L'huile jaune se compose d'hydrure de salicyle, contenant du salicylure de benzoïle en dissolution; on l'agite avec un peu de potasse, pour dissoudre l'hydrure; le salicylure de benzoïle reste alors à l'état de flocons blancs.

Le salicylure de benzoïle s'obtient aussi[2] par l'action du chlorure de benzoïle sur l'hydrure de salicyle :

$$\underset{\text{Chlor. de benz.}}{\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{2} \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Hydr. de salicyle.}}{\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{4} \\ H \end{matrix}\right\}}$$

$$= \underset{\text{Ac. chlorhyd.}}{\left.\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Salicyl. de benz.}}{\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{4} \\ C^{14}H^{5}O^{2} \end{matrix}\right\}}$$

Le salicylure de benzoïle est insoluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther, et y cristallise en prismes quadrilatères.

Il fond à 127°, en un liquide jaune, et se prend, par le refroidissement, en une masse radiée; à 180°, il se sublime en aiguilles incolores.

Les alcalis aqueux ou en dissolution alcoolique ne l'attaquent pas. L'acide nitrique concentré le convertit à chaud en acide picrique. L'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans altération; à chaud, il se développe un peu d'acide sulfureux, et il paraît se former un acide copulé.

Le chlore et le brome l'attaquent à chaud, en produisant des combinaisons cristallisables.

[1] Ettling (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 77.
[2] Cahours, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXII, 62.

Hydrure de salicyle.

Syn. : acide salicyleux, acide spiroïleux, acide spireux, essence d'ulmaire ou de reine des prés.

Composition : $C^{14}H^6O^4 = C^{14}H^5O^4,H$.

§ 1574. Cette substance[1], extraite pour la première fo 1835, par Pagenstecher, des fleurs de reine des prés (*S ulmaria*), a été obtenue artificiellement en 1838 par M. Piri moyen de la salicine (§ 1597); c'est aussi à ce dernier chi qu'on doit la connaissance de sa composition et de ses princi métamorphoses.

Les fleurs de reine des prés donnent par la distillation av l'eau une huile essentielle, qui est un mélange composé d'hyd de salicyle, d'un hydrogène carboné ayant la composition de sence de térébenthine, et d'une matière cristalline semblab camphre. Quand on agite l'essence avec de la potasse, ce dissout l'hydrure de salicyle qui peut en être séparé au m d'un acide.

On obtient l'hydrure de salicyle en plus grande quanti distillant la salicine avec un mélange de bichromate de po et d'acide sulfurique. Les meilleures proportions sont, su M. Ettling, 3 p. de salicine, 3 p. de bichromate de potasse, p. d'acide sulfurique concentré et 36 p. d'eau; on mélange in ment le bichromate avec la salicine, et, après y avoir ver deux tiers de l'eau, le tout étant bien agité dans la cornue, ajoute, en une fois, l'acide sulfurique étendu de l'autre tiers d et l'on agite de nouveau. Peu à peu il se manifeste une faible tion accompagnée d'un léger dégagement de gaz qui dure à près une demi-heure ou trois quarts d'heure, lorsqu'on a em 30 grammes pour chaque partie; en même temps le liquide p une teinte émeraude et s'échauffe. Dès que cette réaction a c on met la cornue sur le feu, et l'on chauffe modérément. L'hyd de salicyle se condense alors dans le récipient sous la forme d huile pesante; sa formation est accompagnée d'un dégage

[1] Pagenstecher (1835), *Repert. der Pharm. v. Buchner*, LI, 337; LXI, 36 Loewig, *Ann. de Poggend.*, XXXVI, 383. — Loewig et Weidmann, *ibid.*, XLVI, — Piria, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIX, 281. — Dumas, *ibid.*, LXIX, 326 Ettling, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXV, 241.

acide carbonique et d'acide formique. On continue la distillation qu'à ce que l'eau qui passe ne soit plus laiteuse; on peut extraire hydrure dissous dans l'eau, en agitant la liqueur aqueuse avec l'éther, et en évaporant ensuite la solution éthérée. Le résidu, la cornue, renferme une solution d'alun de chrome, à la face de laquelle nage ordinairement une matière résineuse, pro- probablement d'une métamorphose secondaire de l'hydrure alicyle. 250 gr. de salicine fournissent, par le procédé précé-, environ 60 gr. d'hydrure de salicyle.

lieu d'employer de la salicine pure pour la préparation de drure de salicyle, on peut aussi se servir de l'extrait aqueux de orce de saule[1].

formation de l'hydrure de salicyle par la salicine se conçoit on considère que la salicine représente un dérivé glucique de aligénine; sous l'influence de l'acide chromique, les éléments iques se convertissent en acide carbonique et en acide for-e, tandis que les éléments de la saligénine s'oxydent de leur pour passer à l'état d'hydrure de salicyle.

hydrure de salicyle se présente sous la forme d'une huile co-e en rouge plus ou moins intense; son odeur aromatique et ble ressemble un peu à celle de l'essence d'amandes amères; simple distillation suffit pour le priver de sa couleur, qui repa- bientôt par le contact de l'air. Sa saveur est âcre et brûlante. densité, à l'état liquide, est de 1,173 à 13°,5; à l'état de vapeur est de 4,276. Il bout à 196°,5 (Piria; à 182°, Ettling).

se concrète par un froid de — 20°. Il est inflammable, et brûle une flamme claire et fuligineuse.

L'eau en dissout une quantité assez notable; la solution est sans on sur le tournesol; elle se colore par les persels de fer en violet oé. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. La tion n'agit pas sur la lumière polarisée.

Il décompose les carbonates alcalins même à froid. Les alcalis tiques le dissolvent, et se combinent avec lui en produisant s salicylures. Chauffé avec un excès d'hydrate de potasse, il se nvertit en salicylate de potasse avec dégagement d'hydrogène :

[1] Wœhler, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIX, 121.

Le salicylure de potassium contient 10,17 p. c. = 2 atomes d'eau de cristallisation, qu'il perd par la dessiccation dans le vide à 120° (Ettling; suivant M. Piria, on ne parvient pas à déshydrater le sel sans le décomposer en partie).

La solution du salicylure de potassium précipite en jaune par les sels de plomb, d'argent, de mercure (mercuricum et mercurosum), de manganèse, de baryte, etc.

β. *Sel acide*, $C^{14}H^5KO^4, C^{14}H^6O^4$ (?). On l'obtient en dissolvant un mélange de 1 atome de sel neutre et de 1 atome d'hydrure de salicyle dans l'alcool bouillant; par le refroidissement de la liqueur, il se dépose sous la forme de fines aiguilles groupées en faisceaux, jaunâtres, et qui se décolorent complétement par un peu d'alcool. Ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation, et ne se dissout guère dans l'eau. A l'état humide, il s'altère un peu moins vite que le sel neutre (Ettling).

Salicylures de sodium. — α. *Sel neutre.* Il ressemble au sel de potassium.

β. *Sel acide*, $C^{14}H^5NaO^4, C^{14}H^6O^4$. Il constitue des aiguilles blanches et déliées, inaltérables à l'air, et cristallisant plus aisément que le sel de potassium correspondant. Il supporte une température de 150° sans se décomposer; à une température plus élevée, il dégage de l'hydrure de salicyle.

luble. Ce dernier produit ressemble à du noir de fumée; il est insipide, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et les solutions alcalines. Les acides versés dans une solution alcaline d'acide mélanique l'en reprécipitent sans altération.

L'acide mélanique décompose les carbonates alcalins avec dégagement d'acide carbonique. Il a donné à l'analyse :

	Expérience.		Calcul.
Carbone.	56,26	56,56	57,69
Hydrogène. . . .	4,01	»	3,84
Oxygène.	»	»	38,47
			100,00

M. Piria déduit des nombres précédents les relations $C^{20}H^8O^{10}$, et représente la réaction par l'équation suivante :

$$2\,C^{14}H^5KO^4 + O^6 + 4\,HO = C^{20}H^8O^{10} + 2\,C^4H^3KO^4.$$

Le *melanate d'ammoniaque* s'obtient en mettant l'acide mélanique en digestion avec de l'ammoniaque.

Le *melanate d'argent* est un précipité noir qu'on obtient avec le sel précédent et le nitrate d'argent. Il a donné à l'analyse :

Carbone.	27,27
Hydrogène. . . .	1,95
Argent.	48,00

Il est à remarquer que l'acide mélanique présente à peu près la même composition que la substance noire qui se produit par l'action des alcalis sur la quinone (§ 1460).

Salicylure de baryum, $C^{14}H^5BaO^4 + 2$ aq. — On peut préparer ce sel par double décomposition, en versant une solution de chlorure de baryum dans une solution concentrée de salicylure de potassium; il se précipite alors sous la forme d'une poudre cristalline, d'un beau jaune.

Un autre procédé consiste à saturer à chaud une dissolution de baryte par de l'hydrure de salicyle; par le refroidissement de la liqueur, le salicylure de baryum cristallise en aiguilles jaunes. Ce sel est peu soluble dans l'eau, surtout à froid. Il renferme 8,6 p. c. = 2 atomes d'eau qu'il perd par la dessiccation à 160°, dans un courant d'air sec.

Salicylure de strontium. — Sel peu soluble.

Salicylure de calcium. — Sel peu soluble.

Salicylure de magnésium. — On peut l'obtenir en agitant une solution aqueuse d'hydrure de salicylure avec de l'hydrate de magnésie. Il constitue une poudre jaune clair, presque insoluble.

Salicylure de zinc. — Lorsqu'on agite une solution aqueuse d'hydrure de salicyle avec de l'oxyde de zinc, la liqueur prend une couleur jaune; évaporée dans le vide, elle donne un résidu jaune et pulvérulent.

Salicylure de cuivre, $C^{14}H^5CuO^4$. — On obtient aisément ce sel en dissolvant l'hydrure de salicyle dans 50 ou 60 fois son volume d'alcool, et en y ajoutant ensuite à froid une solution aqueuse d'acétate de cuivre; le mélange prend alors une belle couleur verte, et se remplit, au bout de quelque temps, d'une infinité d'aiguilles, de même couleur et miroitantes. Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. On peut en obtenir davantage en saturant par un alcali fixe (non par l'ammoniaque) l'acide acétique devenu libre dans la préparation du sel.

Lorsqu'on agite une solution aqueuse d'hydrure de salicyle avec de l'hydrate de cuivre récemment précipité, on obtient le salicylure de cuivre sous la forme d'une poudre verte très-légère.

Chauffé à 220°, le salicylure de cuivre donne de l'hydrure de salicyle, du salicylure de benzoïle (§ 157 ^{a}), et de l'acide carbonique, en laissant un résidu de salicylate de cuivre.

Salicylures de fer. — α. *Sel ferreux*. Le protochlorure de fer n'est pas précipité par une solution aqueuse d'hydrure de salicyle; si l'on ajoute de l'ammoniaque au mélange, il se produit un précipité violacé foncé.

β. *Sel ferrique.* Le perchlorure de fer prend immédiatement une teinte violette foncée par l'addition de l'hydrure de salicyle. Si l'on abandonne le mélange au contact de l'air, elle perd sa teinte; celle-ci ne reparaît pas par une nouvelle addition d'hydrure de salicyle.

Salicylure de plomb. — α. *Sel neutre.* L'hydrate de plomb récemment préparé se convertit, au contact d'une solution aqueuse d'hydrure de salicyle, en une poudre jaune clair composée de petites paillettes brillantes.

β. *Sous-sel*, $C^{14}H^{5}PbO^{4},PbO$. Il se précipite à l'état de grains jaune-clair lorsqu'on mélange une solution alcoolique ou aqueuse d'hydrure de salicyle avec du sous-acétate de plomb ou avec de l'acétate de plomb neutre additionné d'ammoniaque. Lorsqu'on emploie une solution alcoolique, le sel ne se précipite pas immédiatement. Le sel précipité à froid est d'abord floconneux, mais peu à peu il devient cristallin. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Salicylure d'argent. — Obtenu par voie de double décomposition, ce sel présente l'aspect d'un précipité jaune, qui ne tarde pas à noircir et à se décomposer. Il ne se précipite pas dans une liqueur très-étendue; mais, au bout de vingt-quatre heures, la paroi intérieure du vase se tapisse d'une pellicule d'argent réduit; cette réduction s'opère immédiatement à chaud.

La solution aqueuse de l'hydrure de salicyle dissout l'oxyde d'argent.

Salicylure de mercure. — L'oxyde de mercure rouge n'est pas attaqué par l'hydrure de salicyle. Lorsqu'on verse du bichlorure de mercure, en solution concentrée, sur du salicylure d'ammonium, il se produit une combinaison en flocons jaune clair et volumineux.

Dérivés chlorés de l'hydrure de salicyle.

§ 1576. *Hydrure de chlorosalicyle*[1], acide chlorosalicyleux, appelé improprement chlorure de salicyle ou de spiroïle, $C^{14}H^{5}ClO^{4}$ $= C^{14}H^{4}ClO^{4},H$. — Le chlore agit très-vivement sur l'hydrure de salicyle; dès que le dégagement de gaz chlorhydrique a cessé, on fait passer sur le produit un courant d'air sec; il reste une matière jaune cristalline, qu'on dissout dans l'alcool bouillant. Par le re-

[1] Loewig (1835), *loc. cit.* — Piria, *loc. cit.*

froidissement, elle cristallise en lames incolores, rectangulaires, nacrées, d'une odeur désagréable, et d'une saveur brûlante, semblable à celle du poivre. Ces cristaux fondent par la chaleur, et se subliment en longues aiguilles d'un blanc de neige. Ils sont inflammables, et brûlent avec une flamme verte. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis; l'acide sulfurique concentré les dissout aussi en se colorant en jaune, et l'eau précipite la dissolution.

L'ammoniaque sèche donne une combinaison particulière avec l'hydrure de chlorosalicyle (§ 1582).

§ 1576[a]. L'hydrure de chlorosalicyle se combine avec les alcalis et les autres oxydes métalliques, en donnant des *chlorosalicylures*.

Le *chlorosalicylure de potassium* cristallise en paillettes rouges, groupées en masses radiées.

Le *chlorosalicylure de baryum*, $C^{14}H^{4}BaClO^{4}$ + aq., s'obtient par double décomposition, à l'aide de la combinaison précédente; il a l'aspect d'une poudre jaune cristalline.

§ 1576[b]. Suivant M. Lœwig, l'hydrure de salicyle, traité par le chlore, donne d'abord des flocons blancs d'hydrure de chlorosalicylure, et, par l'action prolongée du chlore, ces flocons deviennent jaunes, puis rouges, et enfin noirs. La liqueur acquiert en même temps une couleur rouge, et contient un acide en dissolution. On enlève l'excès de chlore en ajoutant la quantité d'ammoniaque exactement nécessaire à la saturation, et en agitant la liqueur avec de l'éther, qui s'empare du nouvel acide; on chasse ensuite l'éther par l'évaporation. On obtient ainsi un corps rouge, et mou qui fond à 25°. Il a une odeur piquante, qui provoque le larmoiement. C'est un acide qui forme des sels rouges, avec les alcalis et les terres. Le sel barytique est un peu soluble; sa solution est d'un rouge vineux.

M. Lœwig suppose que l'acide, produit par l'action prolongée du chlore sur l'hydrure de salicyle, constitue l'*hydrure de bichlorosalicyle*.

Dérivés bromés de l'hydrure de salicyle.

§ 1577. *Hydrure de bromosalicyle*[1], acide bromosalicyleux, appelé improprement bromure de salicyle ou de spiroïle, $C^{14}H^{5}BrO^{4}$

[1] Lœwig (1835), *loc. cit.* — Piria, *loc. cit.* — Herberlin, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXII, 65.

$= C^{14}H^4BrO^4,H$. — Lorsqu'on ajoute de l'eau bromée en quantité insuffisante à une solution alcoolique d'hydrure de salicyle et qu'on verse de l'eau dans la liqueur, il se produit un précipité résineux qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles incolores. C'est l'hydrure de bromosalicyle. Il se comporte avec les alcalis comme l'hydrure de chlorosalicyle; il est moins fusible que celui-ci, se sublime comme lui, et distille avec les vapeurs d'eau.

Hydrure de bibromosalicyle[1], $C^{14}H^4Br^2O^4 = C^{14}H^3Br^2O^4,H$. — On l'obtient en traitant l'hydrure de salicyle par un excès d'eau bromée. Il forme de longues aiguilles jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Il se combine avec la potasse. L'acide sulfhydrique le convertit en sulfhydrate d'hydrure de sulfosalicyle bibromé.

Dérivés iodés de l'hydrure de salicyle.

§ 1578. L'iode se dissout dans l'hydrure de salicyle sans l'altérer. Si l'on distille un mélange d'iodure de potassium et d'hydrure de chlorosalicyle, on obtient du chlorure de potassium, ainsi qu'un sublimé brun foncé, qui possède des propriétés semblables à l'hydrure de chlorosalicyle. Ce sublimé paraît être l'*hydrure d'iodosalicyle* (Lœwig).

Dérivés nitriques de l'hydrure de salicyle.

§ 1579. *Hydrure de nitrosalicyle*[2], acide spiroïlique, $C^{14}H^5NO^8 = C^{14}H^4(NO^4)O^4,H$. — On le prépare en traitant l'hydrure de salicyle, à une douce chaleur, par l'acide nitrique moyennement concentré. Il cristallise en prismes jaunes et transparents, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther; sa solution communique à l'épiderme une teinte jaune persistante. Il fond par la chaleur, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; il se sublime en partie à une température élevée.

Les alcalis dissolvent aisément l'hydrure de nitrosalicyle, et donnent des sels cristallisables.

Lorsqu'on sature l'hydrure de nitrosalicyle par de l'ammoniaque, on obtient une liqueur d'un rouge de sang foncé; évapo-

[1] Herberlin (1844), *loc. cit.*

[2] Lœwig (1825), *loc. cit.* — La présence de l'azote dans la substance avait échappé à ce chimiste, qui la représente par la formule $C^{12}H^4O^8$.

[illegible]dissement, elle cristallise en lames incolores, rectangulaires, [illegible]crées, d'une odeur désagréable, et d'une saveur brûlante, sem[illegible]ble à celle du poivre. Ces cristaux fondent par la chaleur, et se [illegible]ment en longues aiguilles d'un blanc de neige. Ils sont inflam[illegible]bles, et brûlent avec une flamme verte. Ils sont insolubles dans [illegible], mais solubles dans l'alcool, l'éther et les alcalis; l'acide sulfu[illegible]que concentré les dissout aussi en se colorant en jaune, et l'eau [illegible]cipite la dissolution.

L'ammoniaque sèche donne une combinaison particulière avec [illegible]drure de chlorosalicyle (§ 1582).

§ 1576ᵃ. L'hydrure de chlorosalicyle se combine avec les alcalis [illegible] autres oxydes métalliques, en donnant des *chlorosalicylures*.

Le chlorosalicylure de potassium cristallise en paillettes rouges, [illegible]pées en masses radiées.

Le chlorosalicylure de baryum, $C^{14}H^{4}BaClO^{4} + aq.$, s'obtient par [illegible]ble décomposition, à l'aide de la combinaison précédente; il [illegible]pect d'une poudre jaune cristalline.

§ 1576ᵇ. Suivant M. Lœwig, l'hydrure de salicyle, traité par le [illegible]re, donne d'abord des flocons blancs d'hydrure de chlorosali[illegible]re, et, par l'action prolongée du chlore, ces flocons devien[illegible] jaunes, puis rouges, et enfin noirs. La liqueur acquiert en [illegible]me temps une couleur rouge, et contient un acide en dissolu[illegible]. On enlève l'excès de chlore en ajoutant la quantité d'ammo[illegible]que exactement nécessaire à la saturation, et en agitant la li[illegible]ur avec de l'éther, qui s'empare du nouvel acide; on chasse en[illegible] l'éther par l'évaporation. On obtient ainsi un corps rouge, [illegible] mou qui fond à 25°. Il a une odeur piquante, qui provoque le [illegible]oiement. C'est un acide qui forme des sels rouges, avec les [illegible]alis et les terres. Le sel barytique est un peu soluble; sa solu[illegible]on est d'un rouge vineux.

M. Lœwig suppose que l'acide, produit par l'action prolongée [illegible] chlore sur l'hydrure de salicyle, constitue l'*hydrure de bichlo[illegible]salicyle*.

Dérivés bromés de l'hydrure de salicyle.

§ 1577. *Hydrure de bromosalicyle*[1], acide bromosalicyleux, ap[illegible]pelé improprement bromure de salicyle ou de spiroïle, $C^{14}H^{5}BrO^{4}$

[illegible], 1835, *loc. cit.* — Piria, *loc. cit.* — Herberts, *Journ. f. prakt. Chem.*, [illegible]

on fait bouillir, il se dégage de l'ammoniaque, en même temps qu'il se produit du salicylure de potassium.

Les acides faibles ne le décomposent pas non plus à froid; mais par la chaleur il se produit de l'ammoniaque, et de l'hydrure de salicyle est mis en liberté.

Traité en solution alcoolique par l'hydrogène sulfuré, l'hydrure d'azosalicyle donne de l'hydrure de sulfosalicyle (§ 1584) et de l'ammoniaque :

$$\underset{\text{Hydr. d'azosalic.}}{C^{42}H^{18}N^2O^6} + 6\,HS = 3\,\underset{\text{Hydr. de sulfosalic.}}{C^{14}H^6O^2S^2} + 2\,NH^3.$$

§ 1581. L'hydrure d'azosalicyle donne plusieurs *sels métalliques* [1].

L'*azosalicylure de cuivre et de cuprammonium*, $C^{42}H^{15}Cu^2(NH^3Cu)N^2O^6$, s'obtient lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'hydrure d'azosalicyle, très-étendue et légèrement refroidie, avec de l'acétate de cuivre ammoniacal (de cuprammonium) : la liqueur prend immédiatement une belle couleur émeraude, et dépose peu à peu des lamelles brillantes de même couleur, en même temps que la solution se décolore. Les cristaux sont insolubles dans l'eau et l'alcool. Les acides étendus les dissolvent à froid; les cristaux se précipitent de nouveau lorsqu'on sature la dissolution par un alcali.

Traités par un acide minéral concentré, ils se décomposent entièrement, en mettant de l'hydrure de salicyle en liberté. La potasse caustique diluée ne les décompose pas à froid; la décomposition s'opère assez lentement à chaud.

Ils fondent par la chaleur, et donnent à la distillation une huile qui se concrète, par le refroidissement, en une masse cristalline et présente une odeur de benjoin.

L'*azosalicylure de fer et de ferammonium* [1], $C^{42}H^{15}fe^2(NH^3fe)N^2O^6$, se prépare de la manière suivante. On ajoute assez d'acide tartrique à une solution aqueuse de perchlorure de fer pour qu'elle ne précipite plus par un grand excès d'ammoniaque; on verse assez d'ammoniaque dans une solution alcoolique et saturée d'hydrure d'azosalicyle, pour qu'on puisse la mélanger avec 30 ou 40 fois son volume d'eau froide, sans que la liqueur se trouble; on mélange ensuite les deux solutions. Le mélange se colore immédiatement en rouge de sang foncé, et dépose quelque temps après

[1] Eitling, *loc. cit.*
[2] $fe = \frac{3}{2}Fe^2$.

sée à siccité, cette liqueur donne un résidu jaune, d'où la potasse expulse de l'ammoniaque déjà à froid.

Le *nitrosalicylure de sodium* donne avec l'acétate de plomb un précipité jaune et avec les sels de cuivre un précipité vert; il ne précipite pas le perchlorure de fer, mais il lui communique une teinte cerise foncée.

Les *nitrosalicylures* explosionnent par la chaleur.

Dérivés ammoniacaux de l'hydrure de salicyle.

§ 1580. Lorsqu'on fait agir l'ammoniaque sur l'hydrure de salicyle, il se produit de l'*hydrure d'azosalicyle*, d'après l'équation suivante :

$$3\,C^{14}H^{6}O^{4} + 2\,NH^{3} = C^{42}H^{18}N^{2}O^{6} + 6\,HO.$$

Hydr. de salic. Hydr. d'azosalicyle.

Le dérivé chloré et le dérivé bromé de l'hydrure de salicyle donnent, par la même réaction, de l'*hydrure de chlorazosalicyle* et de l'*hydrure de bromazosalicyle*.

§ 1580 *a*. *Hydrure d'azosalicyle* [1], salicylimide ou salhydramide, $C^{14}H^{5}NO^{4}$. — On prépare ce corps en dissolvant à froid de l'hydrure de salicyle dans 3 ou 4 fois son volume d'alcool, et en y ajoutant une quantité d'ammoniaque égale à celle de l'hydrure employé. Il se produit immédiatement des aiguilles blanc jaunâtre, et bientôt tout le liquide se prend en masse. Par une douce chaleur, le produit se dissout complétement, et la liqueur dépose, par le refroidissement, des cristaux d'hydrure d'azosalicyle.

L'hydrure d'azosalicyle cristallise [2] en prismes tricliniques, sans modification. (Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P′ = 117° 30′; oP : ∞ P = 103°,30′; oP : ∞ P′ = 93°,30′.). A froid, il est très-peu soluble dans l'alcool; mais il se dissout assez promptement dans environ 50 p. d'alcool bouillant. L'eau ne paraît pas le dissoudre.

A 300°, il fond en une masse jaune et brunâtre, en donnant un sublimé blanc, fort léger. A une température plus élevée, il se charbonne.

Une lessive de potasse faible peut être mélangée avec la solution de l'hydrure d'azosalicyle, sans la décomposer; mais, quand

[1] LAURENT, 1840, *Ann. des Chim. et Pharm.*, XXXV, 261.
[2] LAURENT, *Revue scientifique*, XVI, 393.

comme sur l'hydrure de chlorosalicyle : il en résulte de l'eau et de l'hydrure de bromazosalicyle, dont les caractères et les réactions ressemblent entièrement à ceux de l'hydrure de chlorazosalicyle.

Dérivés sulfurés de l'hydrure de salicyle.

§ 1584. *Hydrure de sulfosalicyle* [1], ou thiosalicol, $C^{14}H^{6}O^{2}S^{2}$. — Produit pulvérulent qu'on obtient en traitant par l'acide sulfhydrique une dissolution alcoolique d'hydrure d'azosalicyle. Il colore en rouge violacé les sels ferriques, et s'unit aux alcalis.

§ 1585. L'*hydrure de sulfosalicyle bromé* [2], $C^{14}H^{5}BrO^{2}S^{2}$, s'obtient sous la forme d'une matière résineuse, brune, en traitant l'hydrure de bromosalicyle par le sulfhydrate d'ammoniaque. Il est soluble dans la potasse.

Lorsqu'on fait passer de l'acide sulfhydrique dans une solution alcoolique d'hydrure de bibromosalicyle et qu'on y ajoute ensuite de l'eau, il se précipite une matière résineuse, contenant $C^{14}H^{4}Br^{2}S^{2}O^{2}$, 2HS ; c'est le *sulfhydrate d'hydrure de sulfosalicyle bibromé.*

Dérivés sulfureux de l'hydrure de salicyle.

§ 1586. On obtient des combinaisons [3] cristallisables en soumettant les salicylures alcalins à l'action du gaz sulfureux ; les mêmes combinaisons se produisent lorsqu'on agite l'hydrure de salicyle avec les bisulfites alcalins.

Les dérivés par substitution du chlore, du brome et des éléments nitriques à l'hydrogène de l'hydrure de salicyle se comportent comme ce dernier corps avec l'acide sulfureux.

Sulfite de salicyl-ammonium. — La solution du bisulfite d'ammoniaque dissout aisément l'hydrure de salicyle, en s'échauffant et en produisant une liqueur jaune, huileuse, qui se prend, au bout de quelques heures, en une masse cristalline. Si l'on y ajoute de l'eau, ce produit se dissout à chaud, et se sépare ensuite sous la forme d'aiguilles légèrement jaunâtres et brillantes. Exposées à l'air pendant quelques jours, ces aiguilles se transforment en une masse jaune et visqueuse, d'une saveur fort amère.

Sulfite de salicyl-potassium, $C^{14}H^{5}KO^{4}$, $S^{2}O^{4}$ + 2 aq. — Lors-

[1] Cahours (1847), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXV, 458.
[2] Heerlein (1844), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXII, 68.
[3] Bertagnini (1853), *Ann. der Chem. u. Pharm*, LXXXV, 193.

qu'on agite l'hydrure de salicyle avec du bisulfite de potasse, il s'y dissout sans se colorer ; si l'on continue d'ajouter de l'hydrure à la liqueur, et qu'on abandonne celle-ci pendant quelques instants à elle-même, elle se prend en une masse cristalline, sans odeur, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool.

La même combinaison s'obtient plus aisément en dissolvant à froid le salicylure de potassium dans l'alcool ordinaire, et en dirigeant dans la liqueur, maintenue à 40 ou 50°, un courant de gaz sulfureux jusqu'à ce qu'elle soit entièrement décolorée. La liqueur dépose alors, par le repos, une grande quantité de fines aiguilles raccourcies et groupées en sphères.

Cette combinaison est nacrée, et possède une légère odeur d'hydrure de salicyle. Elle est fort soluble dans l'eau froide; la solution se trouble par la chaleur, en dégageant de l'hydrure de salicyle. Elle se dissout aisément à chaud dans l'alcool ordinaire; elle y est moins soluble à froid.

A chaud, les acides décomposent sa solution. Les alcalis caustiques ou carbonatés la décomposent à chaud, en la colorant en jaune.

Lorsqu'on chauffe avec précaution le sulfite de salicyl-potassium, il se dégage de l'hydrure de salicyle et du gaz sulfureux, tandis qu'on a un résidu de sulfite qui se convertit ensuite en sulfate.

La solution du sulfite de salicyl-potassium dissout beaucoup d'iode, sans se colorer ; il se produit ainsi de l'acide sulfurique, et de l'hydrure de salicyle est mis en liberté. Le brome agit d'une manière semblable, en donnant de l'acide sulfurique et de l'hydrure de bromosalicyle cristallisé.

Sulfite de salicyl-sodium. — L'hydrure de salicyle se dissout dans le bisulfite de soude ; si l'on agite la solution de ce sel avec une grande quantité d'hydrure, le mélange se prend en une masse blanche et cristalline. Ce produit, étant dissous à chaud dans l'eau-mère, se dépose, par le refroidissement, sous la forme de cristaux brillants, doués d'une odeur et d'une saveur sulfureuses, et solubles dans l'eau pure. L'alcool bouillant dissout aussi ces cristaux, mais en les décomposant en partie.

§ 1587. L'hydrure de chlorosalicyle se dissout aisément dans les bisulfites alcalins.

Le *sulfite de chlorosalicyl-ammonium* est incolore et cristallisé.

Le *sulfite de chlorosalicyl-potassium* forme de petits cristaux brillants.

§ 1588. L'hydrure de bromosalicyle se comporte avec l'acide sulfureux comme l'hydrure de chlorosalicyle; les combinaisons auxquelles il donne naissance se décomposent lorsqu'on les fait bouillir pendant quelque temps, ou qu'on les traite à chaud par un acide.

Le *sulfite de bromosalicyl-potassium* cristallise en petites aiguilles incolores et brillantes.

Le *sulfite de bromosalicyl-sodium* se présente sous la forme de petites aiguilles enchevêtrées.

§ 1589. L'hydrure de nitrosalicyle donne aussi des combinaisons avec les bisulfites alcalins.

Le *sulfite de nitrosalicyl-ammonium* ne paraît pas cristalliser.

Le *sulfite de nitrosalicyl-potassium* paraît être plus soluble que la combinaison correspondante du sodium.

Le *sulfite de nitrosalicyl-sodium* s'obtient en dissolvant à chaud l'hydrure de nitrosalicyle dans le bisulfite de soude, et se dépose par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles dorées, enchevêtrées, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

Dérivés gluciques de l'hydrure de salicyle.

§ 1590. Les réactions que présente *l'hélicine* permettent de considérer cette substance comme de l'hydrure de salicyle dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par les éléments glucique. En effet, l'hélicine se dédouble aisément en hydrure de salicyle et en glucose[1] :

$$\underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}} + 2\ HO = \underset{\text{Hydr. de salic.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

§ 1591. Hélicine[2], $C^{26}H^{16}O^{14} + {}^{3}/_{2}$ aq. — Ce corps se produit par l'action de l'acide nitrique très-étendu sur la salicine :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + O^{2} = 2\ HO + \underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}}.$$

On mêle 1 p. de salicine en poudre fine avec 10 p. d'acide nitrique à 20° Baumé; on agite le mélange de temps en temps, et

[1] Si l'on considère le glucose comme dérivant du type eau, la formule de ce corps devient :

Oxyde de glucyle et d'hydrogène. . . $\left.\begin{matrix} C^{12}H^{11}O^{10}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$

D'après cela, l'hélicine est probablement :

Salicylure de glucyle. . . . . $\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{4} \\ C^{12}H^{11}O^{10} \end{matrix}\right\}$

[2] Piria (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3], XIV, 287.

abandonne à lui-même dans un vase ouvert. Ordinairement la fermentation n'est complète qu'au bout de vingt-quatre heures. Le liquide qui en résulte est jaune, et répand une odeur aromatique d'hydrure de salicyle. Presque en même temps, il commence à déposer des cristaux, dont la quantité augmente rapidement. Au bout de quelques heures, tout le liquide est pris en une bouillie cristalline. Pour séparer les cristaux de l'eau mère, on les exprime fortement, et on les lave avec un peu d'eau distillée. La salicine donne, en moyen, les deux tiers de son poids d'hélicine. Pour avoir le produit parfaitement pur, il faut le laver avec de l'éther; il ne doit pas colorer en rouge les persels de fer.

L'hydrure de salicyle, formé en même temps, provient d'une action secondaire, exercée par l'acide nitrique sur l'hélicine.

L'hélicine cristallise en petites aiguilles blanches, sans odeur, et une saveur légèrement amère, fort semblable à celle de la salicine. Elle est fort peu soluble dans l'eau froide, très-soluble au contraire dans l'eau bouillante. L'alcool la dissout mieux que l'eau, mais elle est tout à fait insoluble dans l'éther.

L'analyse de l'hélicine cristallisée a donné les nombres suivants :

	Piria.			Calcul.
Carbone. . . .	52,33	52,40	52,34	52,44
Hydrogène. . .	5,95	6,09	6,04	5,88
Oxygène. . . .	41,72	41,51	41,62	41,68
	100,00	100,00	100,00	100,00

Chauffée à 100°, l'hélicine perd 4,54 p. c. d'eau $= {}^3/_2$ atomes. A 175°, elle fond en un liquide transparent; à une température plus élevée, elle dégage des vapeurs d'hydrure de salicyle; si on la laisse refroidir alors, elle donne une masse qui reste longtemps liquide, même à la température ordinaire, et qui finit par se convertir en une matière amorphe.

La synaptase exerce sur l'hélicine la même action que sur la salicine; mais, à la place de la saligénine, il se produit alors de l'hydrure de salicyle. Cette métamorphose est très-prompte; elle a aussi lieu par la levûre de bière.

La solution aqueuse de l'hélicine ne s'altère pas par l'ébullition; elle n'a pas d'action sur les solutions métalliques.

Les alcalis, à la température ordinaire, rendent l'hélicine plus soluble, et ne l'altèrent pas davantage; mais, quand on chauffe, il se produit du salicylure.

Quand on met de l'acide sulfurique concentré en contact avec les cristaux d'hélicine, ils prennent d'abord une couleur orangée, et finissent par se dissoudre; l'eau décolore la solution en précipitant de l'hydrure de salicyle. Les acides étendus et bouillants convertissent l'hélicine en glucose et en hydrure de salicyle; ils exercent donc la même action que la synaptase.

§ 1591[a]. Dans la préparation de l'hélicine, par un acide très-étendu, M. Piria a obtenu quelquefois une substance qui lui ressemble sous beaucoup de rapports, mais qui en diffère néanmoins par certaines réactions; ce chimiste l'appelle *hélicoïdine*. Il l'obtient surtout en dissolvant la salicine dans l'acide nitrique de 12° Baumé; au bout de quelques jours on la trouve cristallisée en aiguilles qui ont beaucoup de ressemblance avec l'hélicine.

Pour la purifier, il suffit de la faire cristalliser dans l'eau bouillante, après en avoir soigneusement séparé tout l'acide nitrique adhérent par des lavages à l'eau froide.

L'analyse de l'hélicoïdine a donné les nombres suivants :

	Piria.		Calcul.
Carbone.	52,24	52,42	52,26
Hydrogène. . .	6,30	6,31	6,19
Oxygène. . . .	41,46	41,27	41,55
	100,00	100,00	100,00

On déduit de ces expériences la formule $C^{52}H^{34}O^{28} + 3$ aq., qui correspond à une combinaison d'hélicine et de salicine[1] :

$$\text{Hélicoïdine } C^{52}H^{34}O^{28} = \begin{cases} C^{26}H^{16}O^{14}, \text{ hélicine.} \\ C^{26}H^{16}O^{14}, \text{ salicine.} \end{cases}$$

L'hélicoïdine, sous l'influence de la synaptase, se décompose comme l'hélicine; mais, outre le glucose et l'hydrure de salicyle, elle produit de la saligénine.

La potasse agit de la même manière, sauf la différence dépendant de l'altération que le glucose éprouve sous l'influence de l'alcali.

L'action des acides est également semblable : il en résulte du glucose, de l'hydrure de salicyle et de la salirétine.

§ 1592. *Chlorhélicine*[2], $C^{26}H^{15}ClO^{14}$. — Quand on agite un mélange d'eau et d'hélicine dans un flacon rempli de chlore, le gaz

[1] Entre l'hélicine, la salicine et l'hélicoïdine, il existe les mêmes rapports qu'entre la quinone, l'hydroquinone incolore et l'hydroquinone verte (§§ 1460, 1463 et 1465).

[2] Piria (1845), *loc. cit.*

u eau.
uence des acides, de la potasse et de la synaptase, la
: éprouve les mêmes métamorphoses que l'hélicine;
ıce de l'hydrure de salicyle, on obtient de l'hydrure de
e.
chauffe la chlorhélicine, elle abandonne d'abord son
llisation et devient anhydre; ensuite elle se décompose
t des vapeurs parmi lesquelles on reconnaît l'hydrure
icyle.
ii, après avoir dissous de l'hélicine dans l'alcool ordi-
t passer du chlore dans la solution, il se précipite, au
lque temps, une substance grenue, blanche et sem-
idon. Le liquide s'échauffe fortement, et renferme,
:ion, les produits de l'action du chlore sur l'alcool. Par
:ment, il laisse déposer une nouvelle quantité de la
ınche.
ésente la même composition que la chlorhélicine des-
est insoluble dans l'eau, et soluble à peine dans l'al-
ıt. Traitée par les acides, par les alcalis ou par la sy-
ne produit ni glucose, ni hydrure de chlorosalicyle.
: donc des caractères entièrement différents de ceux de
ine.
Bromhélicine[1], $C^{26}H^{15}BrO^{14} + 2$ aq. — Cette substance
omme la chlorhélicine, et possède les mêmes proprié-
résente à l'état gélatineux; après avoir été desséchée,

de 1,3. Elle se convertit en hélicine et en acide benzoïque lorsqu'on la fait bouillir avec de la magnésie caustique. Elle n'est pas décomposée par la synaptase; mais, sous l'influence des acides et des alcalis, elle se transforme en acide benzoïque, en hydrure de salicyle, et en glucose :

$$\underset{\text{Bezoïl-hélic.}}{C^{40}H^{20}O^{16}} + 4\,HO = \underset{\text{Ac. benzoïq.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Hydr. de salicyle.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} \quad \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Saligénine.

Composition : $C^{14}H^{8}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{2},H + H^{3}$.

§ 1593. Cette substance[1] se produit par la métamorphose de la salicine (§ 1597) sous l'influence de la synaptase (§ 1477, *note*).

Elle se prépare de la manière suivante : on délaye 50 p. de salicine bien pulvérisée dans 200 p. d'eau distillée, et l'on ajoute à ce mélange 3 p. environ de synaptase préparée d'après la méthode de Robiquet. On introduit le tout dans un flacon, on agite bien, et on le chauffe dans un bain d'eau tiède à une température qui ne dépasse pas 40°. La salicine, en se dissolvant, se décompose, et la transformation est complète au bout de 10 à 12 heures. Si l'on prend les proportions indiquées, l'eau n'étant pas suffisante pour tenir en dissolution toute la saligénine qui s'est formée, celle-ci s'en sépare en grande partie sous forme de petits rhomboèdres. Pour extraire le reste, après avoir séparé les cristaux, on agite l'eau-mère avec son volume d'éther, et l'on évapore les solutions au bain-marie. Le résidu de l'évaporation se prend, par le refroidissement, en une masse blanche et cristallisée en larges lames nacrées, semblables à la cholestérine. On la purifie par une nouvelle cristallisation dans une petite quantité d'eau bouillante.

Quand on chauffe la solution dont la saligénine a été séparée par l'éther, la synaptase se coagule, et la liqueur donne alors, par une évaporation ménagée, des cristaux de glucose.

La saligénine cristallise en tables nacrées de forme rhomboïdale, ou en petits rhomboèdres incolores ; elle est soluble dans l'eau bouillante presqu'en toutes proportions ; à 22°, elle exige quinze fois son poids d'eau pour se dissoudre. L'alcool et l'éther la dissolvent très-aisément. La solution de la saligénine n'agit pas sur la lumière polarisée.

[1] Piria (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIV, 257.

ıand on l'expose dans le vide, à côté d'acide sulfurique con-
é, elle se volatilise en partie, tandis qu'une autre portion se
ıvre d'une pellicule cramoisie.

ınd on la chauffe, elle se fond en un liquide transparent et
lre; maintenue à 100° dans une cornue, elle se volatilise et
blime en partie, mais, à une chaleur plus élevée, elle s'altère
ligageant des vapeurs d'eau et d'hydrure de salicyle. Si l'on
nge l'action de la chaleur, elle s'épaissit et finit par donner
matière résineuse, ayant tous les caractères de la salirétine.
s acides étendus la transforment en salirétine, à l'aide de la
ur; cette métamorphose est beaucoup plus rapide que celle
salicine dans les mêmes circonstances.

acide sulfurique concentré la colore en rouge intense comme
icine. A chaud, l'acide nitrique concentré la dissout avec dé-
pement de vapeurs rouges et de gaz carbonique, et formation
le picrique. L'acide nitrique dilué la convertit en hydrure
licyle; en même temps il se forme aussi des cristaux jaunes
lrure de nitrosalicyle.

la température ordinaire, la potasse ne l'altère pas d'une ma-
sensible; cependant elle paraît s'y combiner. Chauffée avec
potasse solide, la saligénine produit un dégagement d'hydro-
et donne du salicylate :

$$\underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^8O^4} + KO,HO = \underset{\text{Salicylate de potasse.}}{C^{14}H^5KO^6} + 2\,H^2.$$

ımmoniaque la dissout à froid sans l'altérer; la solution se
e peu à peu en vert par un séjour prolongé à l'air. Les acides
disparaître la coloration.

ısieurs corps oxydants convertissent la saligénine en hydrure
licyle par l'action de la chaleur. L'acide chromique, le bichro-
de potasse, l'oxyde d'argent, jouissent de cette propriété à un
degré. L'oxyde rouge de mercure est sans action, et un mé-
de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique dilué ne pro-
que de l'acide carbonique et de l'acide formique sans traces
lrure. Broyée dans un mortier avec du noir de platine, elle
e de l'hydrure de salicyle sans production d'acide carbonique
utres matières carbonées.

solution aqueuse de la saligénine n'est pas altérée par le
e et l'acétate de plomb neutre, ni par les sels de cuivre, de
, de baryte, le sublimé corrosif, le nitrate d'argent, l'é-

M. Braconnot). La coloration rouge que l'acide sulfurique communique à la salicine peut servir à reconnaître cette substance dans les écorces de saule.

Chauffée avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu, la salicine se dédouble en glucose et en saligénine. Si l'on fait bouillir le mélange, on obtient du glucose et de la salirétine (§ 1594) :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Saligénine.}}{C^{14}H^{8}O^{4}}.$$

Si l'on traite la salicine par de l'acide nitrique très-faible et à froid, elle se convertit en hélicine (§ 1591) :

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}} + O^{3} = 2\,HO + \underset{\text{Hélicine.}}{C^{26}H^{16}O^{14}}.$$

Quand on porte une ou deux fois la salicine en ébullition avec de l'acide nitrique étendu de dix fois son volume d'eau, elle jaunit en dégageant des vapeurs rouges, ainsi que l'odeur de l'hydrure de salicyle ; les persels de fer communiquent alors à la solution une couleur d'encre. Par le repos, elle dépose de l'hydrure de salicyle, dont la quantité augmente si l'on évapore doucement le mélange sans faire bouillir. Mais, si l'on porte le tout de nouveau en ébullition, la liqueur s'éclaircit, et ensuite, au bout de quelque temps, elle dépose, par le refroidissement, des aiguilles qui rougissent par les persels de fer, et qui sont de l'acide nitrosalicylique. Enfin l'action prolongée de l'acide nitrique finit par transformer la salicine en acide picrique. Dans ces circonstances, il se produit aussi de l'acide oxalique.

Chauffée avec du peroxyde puce de plomb, la salicine donne du formiate.

Les dissolutions alcalines bouillantes dissolvent la salicine, mais ne la décomposent pas. Fondue avec un excès d'hydrate de potasse, elle développe du gaz hydrogène en abondance, et finit par se convertir en salicylate et en oxalate.

Distillée avec du peroxyde de manganèse et de l'acide sulfurique étendu, la salicine donne beaucoup d'acide formique et d'acide carbonique ; mais un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique la convertit en acide carbonique, acide formique et hydrure de salicyle.

Elle donne aussi une quantité assez notable d'hydrure de salicyle par une distillation pure et simple ; mais alors le produit est mélangé de substances empyreumatiques. Distillée avec de la chaux

vive, elle donne un mélange d'acide phénique (*saliçone* de M. Stenhouse) et d'hydrure de salicyle.

Le chlore convertit la salicine en chlorosalicine, bichlorosalicine ou perchlorosalicine (§ 1599). Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme la salicine en quinone perchlorée (§ 1461).

Une solution de synaptase dédouble la salicine en glucose et en saligénine.

Quelques médecins attribuent à la salicine des propriétés fébrifuges. Suivant MM. Laveran et Millon[1] les urines qui suivent l'ingestion de la salicine contiennent toutes de l'hydrure de salicyle et de l'acide salicylique.

§ 1598. Le *salicinate de plomb*, $C^{26}H^{14}Pb^{4}O^{14}$ (?), s'obtient, suivant M. Piria, en versant quelques gouttes d'ammoniaque dans une dissolution concentrée et chaude de salicine, puis, peu à peu, du sous-acétate de plomb ; on arrête l'addition du sel de plomb dès que la moitié environ de la salicine est précipitée. On obtient ainsi un précipité blanc et volumineux, qui, desséché, ressemble à de la fécule. Sa saveur est à la fois amère et douceâtre. Il est soluble dans l'acide acétique et dans une dissolution de potasse.

Les acides, même les plus faibles, le décomposent en mettant de la salicine en liberté. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur rouge.

Le salicinate de plomb ne perd pas d'eau par la dessiccation à 100°.

Dans certaines circonstances peu connues, on obtient des combinaisons plombiques d'une composition différente.

§ 1599. Plusieurs *dérivés chlorés*[2] se produisent avec la salicine.

La *chlorosalicine* renferme $C^{26}H^{17}ClO^{14} + 4$ aq., à l'état cristallisé. Quand on expose la salicine cristallisée à l'action du chlore gazeux, on obtient une matière rouge résineuse, de la consistance de la térébenthine ordinaire; en même temps il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Si, au lieu d'opérer sur de la salicine sèche, on fait passer un courant de chlore dans une bouillie composée de 4 p. d'eau environ et de 1 p. de salicine en poudre fine, le tout se dissout peu à peu, et il se forme un pré-

[1] Laveran et Millon, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XII, 145.
[2] Piria (1838), *Ann. de Chim. et de Phys*, LXIX, 322 ; [3] XIV, 275.

cipité cristallin et nacré dont la quantité augmente rapidement. On exprime ce produit dans un linge, on le dessèche entre des doubles de papier joseph, on l'agite deux ou trois fois avec de l'éther pour enlever une petite quantité de matière résineuse, et on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

La chlorosalicine cristallise en longues aiguilles, soyeuses et très-légères ; elle se dissout dans l'eau et l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther. Chauffée, elle perd d'abord son eau de cristallisation, fond ensuite en un liquide transparent et incolore, et se décompose enfin, en répandant des vapeurs d'acide chlorhydrique et en laissant beaucoup de charbon. Sa saveur est amère comme celle de la salicine.

Mise en contact avec la synaptase, la chlorosalicine se décompose rapidement ; il se produit alors du glucose et de la chlorosaligénine :

$$\underset{\text{Chlorosal.}}{C^{26}H^{17}ClO^{14}} + 2\,HO = \underset{\text{Chlorosalig.}}{C^{14}H^{7}ClO^{4}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

L'acide sulfurique concentré la dissout en lui communiquant une teinte rougeâtre. Les acides dilués la décomposent complétement, à l'aide de la chaleur, en glucose et en une résine provenant de la métamorphose de la saligénine chlorée.

La *bichlorosalicine*, $C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14} + 2$ aq., s'obtient lorsqu'on soumet la chlorosalicine à l'action du chlore, ou qu'on épuise cette action sur la salicine. Elle se présente en longues aiguilles, soyeuses et blanches comme de la neige. Elle est inodore, à peine soluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, mais presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est légèrement amère. A 100°, elle perd 5,0 p. c. d'eau de cristallisation.

A la distillation sèche, elle donne, entre autres produits, de l'hydrure de chlorosalicyle. Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par les sels métalliques.

Les acides étendus convertissent la bichlorosalicine en glucose et en une résine rougeâtre. La synaptase agit sur elle comme sur la chlorosalicine.

La *perchlorosalicine*, $C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14} + 2$ aq., se produit lorsqu'on fait passer du chlore dans un mélange d'eau et de bichlorosalicine, chauffé pendant toute la durée de l'opération, et contenant des morceaux de marbre destinés à préserver le produit de l'action ultérieure de l'acide chlorhydrique. Elle se précipite alors à l'état d'une poudre

massicot réduit en poudre fine; après avoir filtré, il évapore la liqueur à consistance de sirop.

La salicine y cristallise alors au bout de quelques jours; on en décante les eaux-mères, et l'on purifie le produit par de nouvelles cristallisations.

§ 1597°. La salicine est blanche, cristallisée en paillettes, soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther et l'essence de térébenthine; à la température ordinaire, l'eau dissout environ 3,5 p. de salicine; l'alcool en dissout beaucoup moins. Elle fond à 120°, ne perd pas d'eau jusqu'à 200°, et se décompose à une température plus élevée. Ses solutions possèdent une saveur amère, et sont sans action sur les couleurs végétales. Elles dévient[1] vers la gauche le plan de polarisation de la lumière; $[\alpha]_r = -55°,8$.

Elle n'est précipitée ni par l'acétate de plomb neutre ou surbasique, ni par la gélatine, ni par l'infusion de noix de galle.

L'analyse de la salicine a donné les nombres suivants :

	Piria.		Marchand.		Erdmann.	Otto.		Mulder.		Calcul.
Carbone. .	54,87	54,24	54,74	54,38	54,88	54,47	54,50	54,13	54,63	54,55
Hydrogène.	6 36	6,39	6,45	6,37	6,35	6,39	6,38	6,19	6,30	6,29
Oxygène. .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	39,16
										100,00

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge de sang; l'eau décolore le produit; elle renferme alors en solution un acide copulé[2] et de la salicine non altérée. Si le mélange est échauffé, il se produit en même temps une matière résinoïde (*salirétine* de M. Piria? *olivine*[3] de M. Mulder, *rutiline* de

[1] Bouchardat, *Compt. rend. de l'Acad.*, XVIII, 298.

[2] M. Mulder lui donne le nom d'*acide sulforufique*. Voici ce qu'il en dit : Lorsqu'on projette de petites portions de salicine dans de l'acide sulfurique concentré, on obtient un liquide rouge-orangé, que l'eau décolore. Saturé par de la craie, le liquide décoloré prend une teinte rouge, et contient alors du sulforufate de chaux. Ce sel est insoluble dans l'alcool. Après l'avoir évaporé à siccité, on le reprend par l'alcool, qui dissout la salicine non altérée. Si le sel devient acide par l'évaporation, il faut le saturer de nouveau par de la craie.

Le *sel de chaux* est une poudre couleur châtain, déliquescente, insoluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique le dissout avec une couleur rouge.

Le *sel de plomb* est insoluble dans l'eau, et s'obtient par double décomposition.

Les *sels d'argent*, de *cuivre* et de *mercure* sont solubles.

Le sel de chaux a donné : carbone 12,50; hydrogène 4,18; chaux 8,06; SO^3, 22,48.

Je ne pense pas que les produits sur lesquels M. Mulder a opéré aient été purs.

[3] L'*olivine* n'est probablement que de la salirétine impure. Suivant M. Mulder, c'est une poudre cristalline, d'un vert olive foncé, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Voy. *Ann. der Chem u. Pharm*, XXXIII, 228.

nitrique concentré, elle se transforme en acide nitrobenzoïque, acide picrique et acide oxalique.

Lorsqu'on fait bouillir la populine avec de l'eau de baryte, on obtient, au bout de quelques minutes, une solution parfaitement limpide qui, après la séparation de l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, ne renferme que du benzoate de baryte et de la salicine (Piria) :

$$\underset{\text{Populine.}}{C^{40}H^{22}O^{16}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. benzoïque.}}{C^{14}H^{6}O^{4}} + \underset{\text{Salicine.}}{C^{26}H^{18}O^{14}}.$$

L'acide nitrique étendu transforme la populine en benzoïl-hélicine (§ 1592[c]).

La synaptase n'agit pas sur la populine.

Acide salicylique anhydre.

Syn. : salicylate de salicyle.

Composition : $C^{28}H^{10}O^{10} = C^{14}H^{5}O^{5}, C^{14}H^{5}O^{5}$.

§ 1601. On peut obtenir ce corps[1] en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur du salicylate de soude desséché, comme dans la préparation des autres acides anhydres. La réaction n'est pas très-nette, car, lors même qu'on emploie les deux corps par quantités exactement équivalentes (un atome d'oxychlorure pour six atomes de salicylate), on observe toujours le dégagement d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Ce dernier corps provient d'une réaction secondaire, ainsi qu'on le verra tout à l'heure. Le produit de la réaction de l'oxychlorure de phosphore et du salicylate de soude est extrêmement dur et très-difficile à détacher du vase; lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, il se transforme en une masse emplastique et visqueuse, qui ne se concrète de nouveau qu'au bout d'un certain temps. Cette matière gluante se dissout en partie dans l'alcool bouillant, et s'y dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une huile épaisse qui ne se solidifie aussi qu'à la longue; c'est l'acide salicylique anhydre, à en juger du moins par ses réactions avec les alcalis, qui le transforment aisément en salicylate. L'éther bouillant le dissout aussi, et l'abandonne, par l'évaporation, sous la forme d'une masse emplastique. L'eau bouillante l'acidifie.

[1] Gerhardt (1852), *Ann de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVII, 322

§ 1602. Le *salicylide*, $C^{28}H^{8}O^{6}$ (acide salicylique anhydre moins 2 HO), est la partie insoluble qu'on obtient en traitant par l'alcool bouillant la matière gluante qui se produit dans la réaction du salicylate de soude et de l'oxychlorure de phosphore. C'est un corps blanc et pulvérulent à l'état sec, amorphe, inattaquable par l'eau bouillante, insoluble dans l'éther bouillant, extrêmement peu soluble dans l'alcool bouillant. Il fond, par la chaleur, en un liquide transparent, qui se prend, par le refroidissement, en une masse translucide. Il n'est pas attaqué par une solution bouillante de carbonate de soude; l'ammoniaque bouillante l'attaque lentement, mais la potasse le transforme assez vite en salicylate de potasse.

La formation du salicylide explique le dégagement de l'acide chlorhydrique dans la réaction du salicylate de soude et de l'oxychlorure de phosphore. On a en effet :

$$\underset{\text{Salicyl. de soude.}}{4\,C^{14}H^{5}NaO^{6}} + PCl^{3}O^{2} = \underset{\text{Salicylide.}}{C^{28}H^{8}O^{6}} + \underset{\text{Ac. salic. anh.}}{C^{28}H^{10}O^{10}}$$
$$+ NaCl + 2\,HCl + PO^{5}, 3\,NaO.$$

§ 1603. *Acide acéto-salicylique anhydre*[1], acétate de salicyle ou salicylate d'acétyle, $C^{16}H^{8}O^{8} = C^{14}H^{5}O^{5}, C^{4}H^{3}O^{3}$. — Le salicylate de soude est vivement attaqué à froid par le chlorure d'acétyle; le mélange se liquéfie d'abord, mais il durcit entièrement au bout de quelques instants. Si l'on délaye ce produit dans une solution étendue de carbonate de soude, le tout s'y dissout avec effervescence : cette dissolution s'effectue par suite de la décomposition immédiate de l'acide acéto-salicylique anhydre au sein de la liqueur alcaline, en salicylate et en acétate alcalins.

Acide benzo-salicylique anhydre[2], benzoate de salicyle ou salicylate de benzoïle, $C^{28}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{5}O^{5}, C^{14}H^{5}O^{3}$. — Ce corps peut s'obtenir en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur le salicylate de soude. C'est une masse emplastique, difficile à purifier, et que l'eau bouillante transforme promptement en un mélange d'acide benzoïque et d'acide salicylique; l'éther la dissout.

Soumis à la distillation sèche, l'acide benzo-salicylique anhydre donne du benzoate de phényle (§ 1522), ainsi que des produits solubles dans la potasse caustique.

[1] Gerhardt (1852), *loc. cit.*
[2] Gerhardt (1852), *loc. cit.*

ACIDE SALICYLIQUE.

Syn. : acide hyperspiroïlique.

Composition : $C^{14}H^6O^6 = C^{14}H^5O^5, HO$.

§ 1603[a]. Cet acide[1] se produit par l'oxydation de l'hydrure de salicyle sous l'influence de la potasse caustique (Piria), ainsi que par l'action de l'acide nitreux sur l'acide phényl-carbamique ou anthranilique, § 125 (Gerland). Il prend également naissance par la métamorphose de la salicine, de l'indigo, et de la coumarine.

Pour préparer l'acide salicylique, on chauffe l'hydrure de salicyle avec un excès de potasse, tant qu'il se dégage de l'hydrogène; on dissout le produit dans l'eau, et on le précipite par l'acide chlorhydrique. L'acide salicylique se dépose alors en houppes cristallines qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

Lorsqu'il s'agit de préparer cet acide en grande quantité, il est préférable d'employer de la salicine. On fait fondre de la potasse dans une bassine d'argent, et l'on y introduit la salicine par petites portions en agitant le mélange. La masse développe alors beaucoup d'hydrogène en se boursouflant; il faut avoir soin de ne pas chauffer trop fort, et d'employer toujours un excès de potasse par rapport à la salicine : autrement il se produit une résine, et l'on perd beaucoup de matière. On dissout la masse dans l'eau et on la précipite par l'acide chlorhydrique.

Une matière, plus avantageuse encore que la salicine pour la préparation de l'acide salicylique, c'est l'essence de Wintergreen des parfumeurs (salicylate de méthyle, § 1606). Il suffit de faire bouillir cette essence pendant quelques instants avec une solution de potasse caustique, et de précipiter ensuite par l'acide chlorhydrique la solution refroidie. L'essence de Wintergreen donne, en acide salicylique, presque la quantité indiquée par la théorie.

Quand on fait fondre de l'indigo avec de la potasse, et qu'on distille ensuite la masse avec de l'acide sulfurique, le liquide qui passe présente les réactions de l'acide salicylique; ce dernier se dépose quelquefois dans la cornue sous forme cristalline (Cahours).

Enfin, on obtient aussi du salicylate de potasse quand on

[1] PIRIA (1838), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIX, 298. — GERHARDT, *Revue scientif.*, X, 207. — CAHOURS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIII, 90.

chauffe la coumarine (§ 1635) ou l'acide coumarique avec une lessive de potasse fort concentrée.

L'acide salicylique est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante qui l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles longues et déliées. Il rougit le tournesol et décompose les carbonates avec effervescence. L'alcool le dissout en plus forte proportion que l'eau, et l'abandonne, par l'évaporation spontanée, en prismes obliques à quatre faces, assez volumineux. L'esprit de bois le dissout assez bien, surtout à chaud. L'éther le dissout en assez forte proportion à la température ordinaire, et mieux encore à chaud; la solution l'abandonne par l'évaporation spontanée en cristaux très-gros. L'essence de térébenthine bouillante en dissout environ le cinquième de son poids.

La solution aqueuse de l'acide salicylique n'agit pas sur la lumière polarisée (Bouchardat).

L'acide salicylique fond à 158°. A l'état de pureté, il se sublime sans altération par une plus forte chaleur. L'acide impur se décompose en grande partie par la distillation, en donnant de l'acide carbonique et de l'acide phénique.

Sa solution aqueuse prend une couleur d'encre par l'addition d'un sel ferrique; l'acide chlorhydrique détruit cette couleur, et la fait passer au jaune.

Chauffé avec de l'acide sulfurique étendu et du peroxyde de manganèse, l'acide salicylique donne naissance à de l'acide formique. L'acide sulfurique anhydre convertit l'acide salicylique en acide sulfosalicylique.

L'acide nitrique fumant transforme à froid l'acide salicylique en acide nitrosalicylique. Par une réaction prolongée, on obtient de l'acide picrique. On obtient les mêmes produits en traitant l'acide salicylique par un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré.

Le chlore et le brome réagissent sur l'acide salicylique en donnant des acides salicyliques plus ou moins chlorés ou bromés. Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse convertit l'acide salicylique en quinone perchlorée (chloranile).

§ 1603^{b}. *Acide ampélique, isomère de l'acide salicylique*, $C^{14}H^{6}O^{6}$. — M. Laurent [1] a donné ce nom à un acide qu'il a obtenu en petite

[1] Laurent (1837), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIV, 325. *Revue scientif.*, VI, 70.

quantité par l'action de l'acide nitrique concentré sur des huiles de schiste, bouillant entre 80° et 150°, ainsi que sur des huiles de houille, bouillant entre 130° et 160°. En même temps que l'acide ampélique, il se forme, dans ce traitement, de l'acide picrique et une matière floconneuse ; on concentre la liqueur acide, et on enlève ces deux substances qui se déposent les premières ; on neutralise ensuite les eaux-mères par l'ammoniaque, et l'on évapore presque à siccité ; on reprend le résidu par l'alcool, qui dissout l'ampélate d'ammoniaque, et très-peu de picrate. On évapore une seconde fois, et l'on reprend encore par l'alcool froid ; on chasse ensuite l'alcool tenant le sel ammoniacal en dissolution, on dissout ce dernier dans l'eau, et on le précipite par l'acide nitrique. L'acide ampélique se dépose alors à l'état de flocons.

Ce corps est blanc, sans odeur, presque insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante ; sa solution rougit le tournesol. L'alcool et l'éther bouillant le dissolvent assez bien ; par le refroidissement, ces solvants le déposent sous la forme d'une poudre à peine cristalline.

Il fond au delà de 260°, et distille sans altération.

L'acide sulfurique le dissout à l'aide de la chaleur; l'eau l'en précipite sans altération.

Saturé par l'ammoniaque, il présente les réactions suivantes : avec le chlorure de calcium, précipité blanc ; celui-ci ne se forme pas à chaud ; le mélange dépose des cristaux par le refroidissement. Avec les chlorures de baryum, de strontium, de manganèse, de mercure, pas de précipité. Avec l'acétate de nickel, précipité verdâtre ; avec l'acétate de cuivre, précipité bleu verdâtre. Avec l'acétate de plomb et le nitrate de plomb, précipité blanc.

Dérivés métalliques de l'acide salicylique. Salicylates.

§ 1604. L'acide salicylique est monobasique ; la composition des salicylates [1] se représente par la formule

$$C^{14}H^{5}MO^{6} = C^{14}H^{5}O^{5}, MO.$$

Les sels de potasse, de soude, de baryte, de strontiane de chaux, de magnésie, de zinc, sont solubles et cristallisables.

Les salicylates alcalins prennent, sous l'influence simultanée de

[1] Piria, *loc. cit.* — Canours, *loc. cit.*

l'air et de l'eau, une couleur brune foncée; ils donnent à la distillation sèche de l'acide phénique.

La solution concentrée des salicylates précipite, par l'acide chlorhydrique, de l'acide salicylique à l'état cristallin; celui-ci prend par les sels ferriques une couleur d'encre.

Salicylate d'ammoniaque, $C^{14}H^5(NH^4)O^6$. — Il constitue des écailles ou des aiguilles d'un éclat satiné.

Salicylate de potasse, $C^{14}H^5KO^6 + aq$. — Il s'obtient en saturant l'acide salicylique par une solution de carbonate de potasse, évaporant à siccité, et reprenant le résidu par l'alcool concentré et bouillant. Celui-ci dépose le salicylate de potasse en aiguilles soyeuses, incolores et brillantes.

Le chlore convertit ce sel en bichlorosalicylate de potasse; le brome, en bibromosalicylate de potasse. Si on le traite par le brome en présence d'un excès de potasse, on obtient une matière rouge, semblable au sulfure d'antimoine, insoluble dans l'alcool, l'ammoniaque et la potasse, et ayant la même composition que l'acide tribromophénique.

Salicylate de baryte, $C^{14}H^5BaO^6 + aq$. — Il se dépose, par la saturation de l'acide salicylique avec du carbonate de baryte, sous la forme d'aiguilles courtes et soyeuses qui se groupent ordinairement autour d'un centre commun.

Salicylate de chaux, $C^{14}H^5CaO^6 + 2\ aq$. — Il est assez soluble et s'obtient en octaèdres, d'une grande beauté.

Salicylate de magnésie. — Il s'obtient en faisant bouillir de la magnésie avec de l'eau et de l'acide salicylique. Il forme des aiguilles très-solubles.

Salicylate de cuivre. — Précipité de couleur verte.

Salicylate de plomb, $C^{14}H^5PbO^6 + aq$. — On l'obtient en faisant bouillir l'acide salicylique avec de l'eau et du carbonate de plomb, sous la forme d'aiguilles satinées très-brillantes. Lorsqu'on verse une solution concentrée de salicylate de potasse ou d'ammoniaque dans une solution également concentrée d'acétate de plomb, le même sel se dépose sous la forme d'un précipité blanc et cristallin, soluble dans l'eau bouillante.

Salicylate d'argent, $C^{14}H^5AgO^6$. — Il constitue un précipité blanc qui se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante, et se dépose, par le refroidissement, sous forme de petites aiguilles très-brillantes.

Dérivés méthyliques, éthyliques.... de l'acide salicylique. Éthers salicyliques.

§ 1605. Les éthers salicyliques présentent la même composition que les salicylates neutres à base de métaux simples; mais ces éthers possèdent aussi la propriété d'échanger 1 atome d'hydrogène pour 1 atome de métal ou de radical composé (benzoïle, cumyle, etc.), de sorte qu'il convient de les considérer comme une molécule d'eau dans laquelle 1 atome seulement d'hydrogène est remplacé par du salicyle renfermant déjà lui-même du méthyle, de l'éthyle ou de l'amyle en substitution à 1 atome d'hydrogène :

Salicylate de méthyle, ou hydrate de méthyl-salicyle. $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})O^{4}.O \left\{ HO \right.$

Salicylate d'éthyle, ou hydrate d'éthyl-salicyle. . . $C^{18}H^{10}O^{6} = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{5})O^{4}.O \left\{ HO \right.$

Salicylate d'amyle, ou hydrate d'amyl-salicyle. . . $C^{24}H^{16}O^{6} = C^{14}H^{4}(C^{10}H^{11})O^{4}.O \left\{ HO \right.$

Lorsqu'on chauffe un éther salicylique avec du chlorure de benzoïle, de cumyle, etc., il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient du benzoate de méthyl-salicyle, du benzoate d'éthyl-salicyle, du cuminate de méthyl-salicyle, etc. :

Benzoate de méthyl-salicyle. $C^{30}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})O^{4}.O \left\{ C^{14}H^{5}O^{2}.O \right.$

Cuminate de méthyl-salicyle. $C^{36}H^{18}O^{8} = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})O^{4}.O \left\{ C^{20}H^{11}O^{2}.O \right.$

Benzoate d'éthyl-salicyle. . . $C^{32}H^{14}O^{8} = C^{14}H^{4}(C^{4}H^{5})O^{4}.O \left\{ C^{14}H^{5}O^{2}.O \right.$

Benzoate d'amyl-salicyle. . . $C^{38}H^{20}O^{8} = C^{14}H^{4}(C^{10}H^{11})O^{4}.O \left\{ C^{14}H^{5}O^{2}.O \right.$

§ 1606. *Salicylate de méthyle*[1], hydrate de méthyl-salicyle ou acide gaulthérique, $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{5}, C^{2}H^{3}O = C^{14}H^{4}(C^{2}H^{3})O^{6}$. — Cet éther, à l'état de mélange avec un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$, constitue l'essence qu'on emploie dans la parfumerie sous le nom

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 327; XXVII, 5. — Procter, *Journ de Pharm.*, [3] III, 275. — Gerhardt, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 32.

d'*huile de Wintergreen*, et qui est fournie par le *Gaultheria procumbens*, plante de la famille des bruyères qu'on rencontre en abondance dans la Nouvelle-Jersey. Cette essence est contenue dans les fleurs, d'où on peut l'extraire par une macération dans l'alcool ou dans l'éther. Le salicylate de méthyle constitue environ les $^9/_{10}$ de l'essence.

Une rectification de l'essence, jusqu'à ce que son point d'ébullition soit constant à 222°, fournit le salicylate de méthyle à l'état de pureté.

On peut obtenir artificiellement le salicylate de méthyle en soumettant à la distillation un mélange de 2 p. d'acide salicylique cristallisé, 2 p. d'esprit de bois anhydre, et 1 p. d'acide sulfurique à 66°.

On peut aussi obtenir le salicylate de méthyle en traitant le chlorure de salicyle (§ 1629) par l'esprit de bois anhydre, et en opérant comme dans la préparation du salicylate d'éthyle par le même procédé.

Quel qu'en soit le mode de préparation, le salicylate de méthyle présente les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, d'une odeur forte et suave très-persistante; sa densité, à l'état liquide, est de 1,18 environ à 10°; à l'état de vapeur, elle a été trouvée, par expérience, égale à 5,42 = 4 vol.; il bout à 222° (l'huile de gaultheria brute commence à bouillir à 200°); il est peu soluble dans l'eau; mais l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il est isomère de l'acide anisique.

Sa solution aqueuse prend une teinte violacée par l'addition d'un persel de fer.

Mis en contact avec une lessive concentrée de potasse ou de soude, il se prend en une masse cristalline, entièrement soluble dans l'eau, et dont les acides séparent de nouveau le salicylate de méthyle; mais, si l'on chauffe le mélange d'alcali et de cet éther, il se dédouble en hydrate de méthyle et en salicylate alcalin.

Le salicylate de méthyle donne aussi des composés insolubles avec la baryte, l'oxyde de plomb et de cuivre.

Lorsqu'on le distille avec un excès de baryte, il se convertit en anisol ou phénate de méthyle (§ 1381) :

$$\underset{\text{Salicyl. de méthyle.}}{C^{14}H^5(C^2H^3)O^6} = C^2O^4 + \underset{\text{Phénate de méthyle.}}{C^{12}H^5(C^2H^3)O^2}.$$

L'acide nitrique fumant attaque vivement le salicylate de mé-

thyle et le transforme en nitrosalicylate de méthyle; un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré donne du binitrosalicylate de méthyle.

Le chlore et le brome agissent avec énergie en produisant des composés dérivés par substitution; ceux-ci donnent naissance à de nouvelles combinaisons lorsqu'on les distille avec du cyanure de mercure.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement le salicylate de méthyle, en donnant de l'acide chlorhydrique, du chlorure de méthyle, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de salicyle.

Le chlorure de benzoïle, le chlorure de cumyle et le chlorure de succinyle attaquent à chaud le salicylate de méthyle, en dégageant de l'acide chlorhydrique, et en donnant du benzoate, du cuminate et du succinate de méthyl-salicyle (§ 1608). L'oxychlorure de phosphore n'attaque pas le salicylate de méthyle à la température de l'ébullition.

L'iode se dissout dans le salicylate de méthyle, qu'il colore en brun, mais sans donner de combinaison.

Lorsqu'on laisse tomber des fragments de potassium dans le salicylate de méthyle chauffé à 60 ou 70°, la température s'élève, et l'on observe un dégagement gazeux; si l'on continue d'ajouter du potassium, le tout se prend en masse, lors même que la température est maintenue à 100°; bientôt il arrive un moment où, malgré toutes les précautions, la masse s'enflamme et donne un résidu noir abondant. Dans une expérience, M. Cahours a obtenu un produit présentant les propriétés de l'hydrure de salicyle.

Mis en digestion en vase clos avec de l'ammoniaque liquide, le salicylate de méthyle ne se dissout pas immédiatement, comme dans le cas de la potasse ou de la soude; ce n'est que par un contact prolongé qu'il disparaît, et l'on trouve alors en solution de la salicylamide ou azoture de salicyle et d'hydrogène (§ 1631).

§ 1607. Les *combinaisons métalliques* du salicylate de méthyle (*gaulthérates*) renferment 1 at. de métal à la place de 1 at. d'hydrogène.

Le *sel de potasse*, $C^{14}H^4K(C^2H^3)O^6 + {}^1/_2$ aq. (?), s'obtient en agitant une solution de potasse pure, bien débarrassée de carbonate et étendue d'eau, avec un léger excès de salicylate de méthyle. Il se précipite sous forme d'écailles nacrées douées de beaucoup d'éclat; ce produit étant lavé avec très-peu d'eau froide,

comprimé entre des doubles de papier buvard, puis repris par l'alcool absolu, cristallise dans le vide sous la forme d'aiguilles blanches d'une finesse extrême, accolées les unes aux autres et présentant l'aspect de l'amiante. Ce sel se dissout en grande quantité dans l'eau; les acides en séparent de nouveau le salicylate de méthyle; si on le chauffe encore humide, il fond, laisse dégager de l'esprit de bois, et se transforme en salicylate de potasse. Il a été impossible d'obtenir le sel anhydre.

Le *sel de soude* est semblable au sel de potasse, mais moins soluble dans l'eau.

Le *sel de baryte*, $C^{14}H^4Ba(C^2H^3)O^6 + aq.$, se prépare en versant du salicylate de méthyle dans une dissolution aqueuse de baryte tant qu'il se forme un précipité. Si l'eau de baryte est chaude, le sel ne se précipite pas en totalité; une très-faible portion se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'écailles cristallines entièrement blanches. Soumis à la distillation sèche, ces cristaux donnent de l'anisol (phénate de méthyle).

Les *sels de plomb, de cuivre* et *de mercure* sont des précipités qu'on obtient avec le sel de potasse.

§ 1608. Le *benzoate de méthyl-salicyle*[1], $C^{30}H^{12}O^6 = C^{14}H^4(C^{14}H^5O^2)(C^2H^3)O^6$, s'obtient en chauffant ensemble atomes égaux de chlorure de benzoïle et de salicylate de méthyle, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique; après la réaction, le produit est visqueux, et se concrète peu à peu en une masse cristalline, en dégageant beaucoup de chaleur. On le lave avec de la potasse pour enlever l'excédant des matières employées, et on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther, qui le dissolvent aisément. Le benzoate de méthyl-salicyle s'obtient alors en magnifiques prismes rhomboïdaux obliques, doués de beaucoup d'éclat. Il est insoluble dans l'eau. La potasse aqueuse et bouillante ne l'attaque pas. Lorsqu'on le chauffe avec de la potasse solide, il s'attaque vivement en dégageant une odeur aromatique; le produit, dissous dans l'eau, donne par l'acide chlorhydrique un abondant précipité d'acide salicylique.

Le *cuminate de méthyl-salicyle*[2], $C^{36}H^{18}O^8 = C^{14}H^4(C^{20}H^{11}O^2)(C^2H^3)O^6$, s'obtient par la réaction du chlorure de cumyle et du salicylate de méthyle; il faut chauffer le mélange un peu plus fort

[1] GERHARDT (1853), *loc. cit.*, et Expériences inédites.
[2] GERHARDT (1853), *loc. cit.*

que dans la réaction précédente. Le produit constitue une huile épaisse qui se conserve longtemps à l'état fluide; mais, si l'on y verse un peu d'éther, elle se concrète par l'évaporation en une masse radiée. Cette substance cristallise dans l'alcool bouillant, sous la forme de paillettes rhombes très-brillantes, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, très-solubles dans l'éther; celui-ci la dépose par l'évaporation spontanée à l'état de prismes obliques rhomboïdaux, souvent très-gros. Lorsqu'on sature l'alcool bouillant de cuminate de méthyl-salicyle, la liqueur devient laiteuse par le refroidissement, et dépose la matière sous la forme d'une huile qui conserve longtemps sa fluidité.

Le *succinate de méthyl-salicyle* [1], $C^{40}H^{18}O^{16} = C^{24}H^{4}(C^{2}H^{3})^{2}O^{6}$, $C^{14}H^{4}(C^{8}H^{4}O^{4})O^{6}$, se produit lorsqu'on fait réagir à une douce chaleur du chlorure de succinyle sur le double environ de son poids de salicylate de méthyle, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après la réaction, le résidu, toujours coloré en brun, se prend en masse; on le met en digestion avec une lessive alcaline, et on le fait ensuite cristalliser dans l'alcool bouillant. Il dépose alors, par le refroidissement de grosses lames rectangulaires composées, de fibres juxtaposées, qui se détachent aisément. Ce corps est peu soluble dans l'éther.

§ 1609. *Salicylate d'éthyle* [2], hydrate d'éthyl-salicyle ou éther salicylique, $C^{18}H^{10}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{5}$, $C^{4}H^{5}O = C^{14}H^{5}(C^{4}H^{5})O^{6}$. — Cet éther s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 2 p. d'alcool absolu, 1 ½ p. d'acide salicylique cristallisé, et 1 p. d'acide sulfurique à 66°. Les premiers produits consistent presque entièrement en alcool, puis il passe un mélange d'alcool et d'acide salicylique, et enfin les dernières portions renferment la plus forte proportion de salicylate d'éthyle. Il faut arrêter la distillation quand on remarque le dégagement de l'acide sulfureux. On lave le produit avec de l'eau légèrement ammoniacale, on le sèche sur du chlorure de calcium, et on le rectifie.

Un procédé de préparation qui me paraît plus avantageux consiste à verser peu à peu de l'alcool absolu sur du chlorure de salicyle : le mélange s'échauffe considérablement en dégageant d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Quand la réaction s'est calmée, on distille le produit, en recueillant à part les portions

[1] Gerhardt (1853), *loc. cit.*
[2] Cahours (1844), *loc. cit.* — Gerhardt, *loc. cit.*

passent vers 225° ; on arrête la distillation quand le résidu commence à se boursouffler.

Le salicylate d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur suave, plus pesant que l'eau, et bouillant à 230°. Il est peu soluble dans l'eau; avec la potasse et la soude, il forme des combinaisons cristallisées, solubles dans l'eau. La baryte anhydre l'attaque vivement en se carbonatant, et donne à la distillation du phénétol ou phénate d'éthyle (§ 1391) :

$$C^{14}H^5(C^4H^5)O^6 = C^2O^4 + C^{12}H^5(C^4H^5)O^2.$$

Salicyl. d'éthyle. Phénate d'éthyle.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur le salicylate d'éthyle, en produisant des produits cristallisés.

Le perchlorure de phosphore et le chlorure de benzoïle se comportent avec le salicylate d'éthyle comme avec son homologue méthylique.

L'ammoniaque ne le dissout qu'à la longue en le transformant en alcool et en salicylamide.

L'acide nitrique fumant le convertit en nitrosalicylate d'éthyle. Lorsqu'on le fait bouillir avec un excès d'acide nitrique, on obtient l'acide picrique.

§ 1610. Le *benzoate d'éthyl-salicyle*[1], $C^{32}H^{14}O^8 = C^{14}H^4(C^4H^5O^2)H^5O^6$, se produit lorsqu'on fait réagir à chaud du chlorure de benzoïle et du salicylate d'éthyle, tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Après la réaction, la matière se prend en une masse cristallisée. Celle-ci est aisément soluble dans l'alcool et l'éther; par l'évaporation spontanée de sa solution éthérée, elle se dépose sous la forme d'une huile qui se concrète peu à peu en formant des mamelons composés de petits prismes.

§ 1611. *Salicylate d'amyle*, $C^{24}H^{16}O^6 = C^{14}H^5(C^{10}H^{11})O^6$. — D'après quelques expériences faites dans mon laboratoire par M. Drion, le salicylate d'amyle se produit par la distillation d'un mélange d'atomes égaux d'hydrate d'amyle et de chlorure de salicyle. C'est une huile bouillant à 250° environ. Elle s'attaque à chaud par le chlorure de benzoïle, en dégageant de l'acide chlorhydrique et en produisant une substance cristallisée en aiguilles (benzoate d'amyl-salicyle?).

[1] GERHARDT (1853), *loc. cit.*

Dérivés chlorés de l'acide salicylique.

§ 1612. *Acide bichlorosalicylique* [1], $C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{6}$. — Lorsqu'on fait agir du chlore sur l'acide salicylique en excès, on obtient l'acide chlorosalicylique qu'il est difficile de purifier complétement d'acide salicylique; si le chlore est en excès, on obtient l'acide bichlorosalicylique. On produit aussi ce dernier en faisant passer du chlore dans une solution de salicylate de potasse, en arrêtant l'action quand il ne se forme plus de dépôt. On fait cristalliser le précipité dans un mélange d'eau et d'alcool, on dissout les cristaux de bichlorosalicylate de potasse dans l'eau, et on précipite par l'acide chlorhydrique.

L'acide bichlorosalicylique se dissout aisément dans l'alcool de 0,80. Si la solution est concentrée, l'acide se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles ou d'écailles; si la solution est étendue et abandonnée à l'évaporation spontanée, l'acide cristallise en octaèdres durs. Il se dissout en petite quantité dans l'eau bouillante.

L'acide sulfurique concentré le dissout par une douce chaleur, et l'abandonne en partie par le refroidissement. L'acide nitrique concentré et bouillant l'attaque aisément, finit par le dissoudre, et laisse déposer par le refroidissement de belles lames jaunes. Distillé avec de la baryte ou de la chaux caustique, l'acide bichlorosalicylique se dédouble en acide carbonique et en acide bichlorophénique (§ 1358) :

$$\underset{\text{Ac. bichlorosalic.}}{C^{14}H^{4}Cl^{2}O^{6}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Ac. bichlorophén.}}{C^{12}H^{4}Cl^{2}O^{2}}.$$

§ 1613. L'acide bichlorosalicylique forme, avec les bases, les *bichlorosalicylates*.

Le *sel de potasse*, $C^{14}H^{3}KCl^{2}O^{6}$, se précipite par l'action du chlore sur le salicylate de potasse, sous la forme de petites aiguilles d'un blanc grisâtre. Il est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout dans l'eau bouillante.

Les *sels de plomb* et *d'argent* sont insolubles dans l'eau.

Lorsqu'on soumet à l'action du chlore l'eau-mère brune d'où le bichlorosalicylate de potasse s'est déposé, la liqueur se décolore, et il se précipite une substance rougeâtre, semblable, pour l'aspect,

[1] Cahours (1845), *Ann. de Chim et de Phys.*, [3] XIII, 106.

au sulfure d'antimoine. Cette matière cristallise dans l'alcool en petits prismes orangés, et présente la même composition que l'acide bichlorosalicylique.

§ 1614. Le *bichlorosalicylate de méthyle*[1], $C^{14}H^3Cl^2(C^2H^3)O^6$, se produit par l'action du chlore sur le salicylate de méthyle. Le chlore se comporte avec cet éther de la même manière que le brome. Si l'on évite d'employer le chlore en excès, on obtient un composé qui paraît être le chlorosalicylate de méthyle, mais qu'il est difficile d'avoir pur. Un excès de chlore produit le bichlorosalicylate de méthyle. Celui-ci cristallise dans l'alcool bouillant en aiguilles prismatiques incolores, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 100° environ, et se volatilisant à une température supérieure sans subir d'altération.

Le bichlorosalicylate de méthyle se dissout dans une solution concentrée de potasse caustique; les acides le séparent intact de cette combinaison.

L'ammoniaque finit par le dissoudre entièrement en le transformant en bichlorosalicylamide.

Le chlore, sous l'influence de la lumière solaire, n'attaque pas le bichlorosalicylate de méthyle.

Le *bichlorosalicylate d'éthyle*[2], $C^{14}H^3Cl^2(C^4H^5)O^6$, s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans du salicylate d'éthyle, chauffé au bain-marie; sur la fin de la réaction, le produit se prend en masse. On le purifie en l'exprimant entre des doubles de papier joseph, et en lui faisant subir une ou deux cristallisations dans l'alcool. Il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de belles tables incolores, douées de beaucoup d'éclat.

Dérivés bromés de l'acide salicylique.

§ 1615. *Acide bromosalicylique*[3], $C^{14}H^5BrO^6$. — Lorsqu'on verse du brome sur l'acide salicylique, la réaction est très-vive, et il se dégage de l'acide bromhydrique; si l'on broie la matière après chaque addition de brome, afin que le contact entre les deux corps soit bien intime, et qu'on arrête l'action avant que tout l'acide salicylique ait été attaqué, on obtient une matière résineuse,

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 343.

[2] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 461.

[3] Gerhardt (1842), *Revue scientifique.*, X, 216. — Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIII, 99.

composée en majeure partie d'acide bromosalicylique. On la lave d'abord à l'alcool froid, employé en petite quantité, pour enlever l'acide salicylique qui n'aurait pas été transformé; puis on la fait cristalliser dans l'alcool bouillant.

Par l'évaporation spontanée, l'acide bromosalicylique se dépose sous la forme de prismes durs et brillants, très-peu solubles dans l'eau; l'alcool le dissout assez bien, surtout à chaud; il en est de même de l'éther. Soumis à la distillation avec un mélange de baryte caustique et de sable fin, il se dédouble en acide carbonique et en acide bromophénique :

$$\underset{\text{Ac. bromosalicyl.}}{C^{14}H^5BrO^6} = C^2O^4 + \underset{\text{Ac. bromophéniq.}}{C^{12}H^5BrO^2}.$$

L'acide bromosalicylique forme, avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables (*bromosalicylates*), qui sont moins solubles que les salicylates correspondants. Il donne aussi avec les sels ferriques la même coloration violacée que l'acide salicylique.

§ 1616. Le *bromosalicylate de méthyle*[1] renferme $C^{14}H^4Br(C^2H^3)O^6$. Le brome, en agissant sur le salicylate de méthyle, donne naissance à deux produits bien définis, suivant la durée de la réaction. L'un deux, le bromosalicylate de méthyle, s'obtient en lamelles ou en prismes doués de beaucoup d'éclat, presque insolubles dans l'eau, et très-solubles dans l'alcool et l'éther. Il fond à 55°, et peut être sublimé sans altération à une température plus élevée. Traité par une dissolution froide et concentrée de potasse, il se dissout en produisant une combinaison qui renferme probablement $C^{14}H^3KBr(C^2H^3)O^6$; si l'on opère à chaud, on obtient de l'hydrate de méthyle et du bromosalicylate de potasse. Une dissolution concentrée d'ammoniaque l'attaque aussi peu à peu, et le convertit en bromosalicylamide.

Le *bromosalicylate d'éthyle*[2] paraît se produire par l'action du brome sur le salicylate d'éthyle. Le brome se comporte avec cet éther comme avec le salicylate de méthyle; s'il est employé en quantité insuffisante, il se produit un composé très-soluble dans l'alcool, cristallisable en fines aiguilles.

§ 1617. *Acide bibromosalicylique*[3], $C^{14}H^4Br^2O^6$. — Cet acide est le

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 340.
[2] Cahours (1844), *loc. cit.*
[3] Cahours (1845), *Ann. de Chim et de Phys.*, [3] XIII, 102.

us stable des acides salicyliques bromés; il s'obtient avec facilité rsqu'on fait agir sur l'acide salicylique un excès de brome. Il faut oir soin de broyer la matière, avant chaque nouvelle addition e brome, afin que l'attaque soit complète. Dès que la réaction est minée, on jette la matière sur un filtre, et on la lave à grande eau. la fait ensuite bouillir avec de l'ammoniaque jusqu'à dissolution mplète. On en précipite l'acide bibromosalicylique par l'acide lorhydrique.

L'acide bibromosalicylique se dépose ainsi sous la forme d'un récipité blanc qu'on obtient en prismes courts par la dissolution ns l'alcool et l'évaporation spontanée.

A l'état de pureté, cet acide est incolore ou d'un jaune très-lé-rement rosé; il est à peine soluble dans l'eau, assez soluble dans lcool, plus soluble encore dans l'éther. Il fond à 150° environ. ffillé avec un peu de baryte et du sable, il donne une matière mlense qui cristallise par le froid.

L'acide sulfurique le dissout à l'aide d'une douce chaleur; l'eau précipite de cette dissolution.

L'acide nitrique à 31 degrés le dissout aisément à chaud; il se ége des vapeurs rutilantes mêlées de brome, et il se dépose par refroidissement un acide qui a les caractères de l'acide picrique.

L'acide bibromosalicylique donne avec les bases les *bibromosalicylates*.

Les *sels d'ammoniaque* et *de potasse*, *de soude*, sont moins solubles que les bromosalicylates correspondants.

Le *sel de potasse* peut s'obtenir directement avec le salicylate e potasse. A cet effet, on dissout celui-ci dans l'eau, et on ajoute e brome à la liqueur goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il cesse de se issoudre. La solution ne tarde pas à s'échauffer, et, par le refroiissement, elle dépose le bibromosalicylate de potasse à l'état ristallin. Dissous dans l'alcool, ce sel cristallise en prismes incoores.

§ 1618. Le *bibromosalicylate de méthyle*[1] renferme $C^{14}H^{3}Br^{2}$ $C^{2}H^{3}O^{6}$. Le bromosalicylate de méthyle mis en contact avec n excès de brome, donne du bibromosalicylate de méthyle qui ristallise, dans l'alcool, en prismes assez volumineux, fusibles à 15, et qui se volatilisent à une température plus élevée. Il est soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, surtout

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 341.

à chaud. Il se comporte avec la potasse comme le bromosalicylate de méthyle.

Le bibromosalicylate de méthyle n'est pas attaqué par un excès de brome, sous l'influence directe des rayons solaires.

Le *bibromosalicylate d'éthyle*[1] contient $C^{14}H^3Br^2(C^4H^5)O^6$. Traité par un excès de brome, le salicylate d'éthyle développe de l'acide bromhydrique, et donne du bibromosalicylate d'éthyle. Celui-ci cristallise en larges écailles nacrées, très-peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant. Il fond à une température assez basse, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline semblable à une cristallisation de bismuth; si l'on opère sur 10 à 15 grammes, on obtient ainsi par fusion des cubes d'un grand volume et d'une parfaite netteté. Soumis à l'action d'une chaleur ménagée, il se volatilise presque entièrement sans laisser de résidu.

Il se dissout dans une solution concentrée de potasse caustique; l'addition d'un acide minéral l'en précipite sans altération.

L'ammoniaque le dissout à la longue en produisant de la bibromosalicylamide.

§ 1619. *Acide tribromosalicylique*[2], $C^{14}H^3Br^3O^6$. — L'acide bibromosalicylique produit l'acide tribromosalicylique par le contact prolongé avec le brome, sous l'influence de l'insolation directe.

L'acide tribromosalicylique se présente sous la forme de petits prismes jaunâtres, très-durs, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'éther.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur. L'acide nitrique l'attaque à l'ébullition, en dégageant du brome et des vapeurs rutilantes, et en produisant une matière cristallisée.

Par la distillation avec de la baryte, l'acide tribromosalicylique donne de l'acide carbonique et de l'acide tribromophénique :

$$\underset{\text{Ac. tribromosalicyl.}}{C^{14}H^3Br^3O^6} = \underset{}{C^2O^4} + \underset{\text{Ac. tribromophén.}}{C^{12}H^3Br^3O^2}.$$

L'acide tribromosalicylique forme avec les bases les *tribromosalicylates*.

Les *sels de potasse*, *de soude* et *d'ammoniaque* sont cristallisables et peu solubles à froid. La solution du sel d'ammoniaque

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e X, 364.
[2] Cahours (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e XIII, 190.

donne, avec les *sels d'argent*, un précipité orangé, et avec les *sels de plomb* un précipité jaune.

Dérivés nitriques de l'acide salicylique.

§ 1620. *Acide nitrosalicylique*[1], dit aussi acide indigotique ou anilique, $C^{14}H^5(NO^4)O^6 + 2$ aq. — Cet acide a été observé pour la première fois par M. Chevreul parmi les produits de décomposition de l'indigo par l'acide nitrique. Je l'ai obtenu en traitant l'acide salicylique par l'acide nitrique fumant. Ce dernier procédé est le plus avantageux pour la préparation du corps.

Lorsqu'on verse de l'acide nitrique fumant sur l'acide salicylique, la réaction est extrêmement vive, et ce dernier se convertit en une masse rougeâtre et résinoïde. On la lave d'abord à l'eau froide pour enlever l'excédant d'acide nitrique, et on la dissout ensuite dans l'eau bouillante, qui la dépose, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles déliées et jaunâtres. — On peut aussi faire cette préparation, en chauffant doucement l'acide salicylique avec de l'acide nitrique très-étendu; la réaction s'établit et s'achève presque aussitôt.

Pour préparer l'acide nitrosalicylique par l'indigo, il faut employer de l'acide nitrique étendu de 10 à 15 fois son poids d'eau. On introduit peu à peu l'indigo dans le liquide bouillant; l'acide nitrosalicylique s'y dépose par le refroidissement, mais il a besoin d'être purifié par de nouvelles cristallisations, et même il faut le transformer en sel de plomb et décomposer celui-ci par l'acide sulfurique.

L'acide nitrosalicylique cristallise en aiguilles incolores ou jaunâtres, et fond aisément en donnant par le refroidissement une masse cristalline composée de tables hexagones; il rougit le tournesol, et se sublime à une douce chaleur. Il est fort peu soluble dans l'eau froide; mais l'eau bouillante et l'alcool le dissolvent aisément. Il cristallise avec 2 atomes (8,94 p. c.) d'eau qu'il perd aisément par la dessiccation.

Sa dissolution se colore en rouge de sang par les sels ferriques.

L'acide nitrique concentré le convertit en acide picrique.

[1] Chevreul, *Ann. de Chimie*, LXXII, 131. — Buff, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXVII, 160. — Dumas, *ibid.*, LXIII, 265. *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] II, 227. — Gerhardt, *Revue scientif.*, X, 214. — R. F. Marchand, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVI, 385.

Mis en contact avec de l'hydrogène naissant, il se dissout dans l'eau avec une teinte rouge, et dépose au bout de quelque temps des flocons également colorés.

A chaud, une solution de chlorure de chaux transforme l'acide nitrosalicylique en chloropicrine (§ 374).

§ 1621. L'acide nitrosalicylique donne, avec les bases, les *nitrosalicylates.*

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{14}H^4(NH^4)(NO^4)O^6$, s'obtient en sursaturant l'acide nitrosalicylique par l'ammoniaque, et abandonnant les liqueurs chaudes et saturées au refroidissement ou à l'évaporation spontanée. Il cristallise alors en belles aiguilles dorées ou orangées.

Le *sel de potasse*, $C^{14}H^4K(NO^4)O^6$, forme des cristaux jaunes, soyeux, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'alcool.

Le *sel de soude* est jaune et fort soluble dans l'eau.

Le *sel de baryte*, $C^{14}H^4Ba(NO^4)O^6 + 4$ aq. (?), s'obtient par le carbonate de baryte et l'acide nitrosalicylique. Il constitue des aiguilles jaunes brillantes, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool, et qui dégagent à 200° 12,7 p. c. d'eau de cristallisation.

Un *sous-sel de baryte*, $C^{14}H^4Ba(NO^4)O^6$, $BaO,HO + 4$ aq., s'obtient sous la forme d'une poudre jaune, de la couleur du chromate de plomb, lorsqu'on précipite par l'ammoniaque la solution du sel précédent.

Les *sels de strontiane*, *de chaux et de magnésie* sont jaunes et fort solubles dans l'eau.

Le *sel de fer* (ferricum) forme des aiguilles rouge foncé, presque noires, qui se dissolvent lentement dans l'eau froide avec une couleur rouge de sang. La solution de l'acide nitrosalicylique colore en rouge les sels ferriques.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^4Pb(NO^4)O^6 + aq.$, s'obtient par l'acide nitrosalicylique et le carbonate de plomb. On peut aussi le préparer en versant du nitrosalicylate de potasse dans une dissolution chaude d'un sel de plomb; il se forme ainsi un précipité cristallin très-volumineux, d'un jaune pâle, qui augmente beaucoup par le refroidissement.

Un *sous-sel de plomb*, $C^{14}H^4Pb(NO^4)O^6$, PbO, se produit lorsqu'on traite le sel précédent à chaud par l'ammoniaque liquide; il constitue une poudre jaune foncé, entièrement insoluble dans l'eau, et contenant 56 p. c. d'oxyde de plomb (Dumas).

Lorsqu'on verse du nitrate neutre de plomb dans une solution bouillante de nitrosalicylate de potasse, le mélange laisse déposer, au bout de quelques instants, des aiguilles très-fines, d'un jaune foncé, insolubles dans l'eau, et contenant 50 p. c. d'oxyde de plomb (Buff).

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^4Ag(NO^4)O^6$, s'obtient en décomposant le nitrosalicylate d'ammoniaque par le nitrate d'argent ; le précipité dissous dans l'eau bouillante cristallise aisément en aiguilles couleur paille. Il ne détone pas par la chaleur, mais il donne lieu à des végétations de carbure d'argent très-volumineuses.

Le *sel de mercure* (mercurosum) s'obtient sous la forme d'un précipité jaune clair, lorsqu'on mélange le nitrosalicylate de potasse avec du nitrate de baryte; ce précipité est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante.

§ 1622. Les *éthers nitrosalicyliques* présentent une composition semblable à celle des nitrosalicylates.

Le *nitrosalicylate de méthyle*[1], ou indigotate de méthylène, renferme $C^{14}H^4(C^2H^3)(NO^4)O^6 = C^{16}H^7NO^{10}$. Lorsqu'on traite le salicylate de méthyle par l'acide nitrique fumant, la température s'élève à un tel point que, si l'on n'avait pas soin de refroidir, une partie de la matière serait projetée. Après la réaction, le liquide se prend peu à peu en une masse cristalline de nitrosalicylate de méthyle, qu'on lave à l'eau bouillante pour la faire cristalliser ensuite dans l'alcool.

A l'état de pureté, le nitrosalicylate de méthyle se présente en aiguilles très-fines, d'un blanc légèrement jaunâtre, fusibles à 90°, et se volatilisant en grande partie sans altération par une chaleur ménagée. Il est très-peu soluble dans l'eau ; l'alcool bouillant le dissout aisément. La potasse et la soude le dissolvent très-bien ; l'ammoniaque le transforme à la longue en nitrosalicylamide. Une dissolution bouillante de potasse le convertit en hydrate de méthyle et en nitrosalicylate de potasse.

Si l'on ajoute de l'acide nitrique fumant en léger excès au nitrosalicylate de méthyle, en chauffant légèrement, la liqueur se trouble et des gouttes oléagineuses se déposent au fond du vase ; cette huile se concrète par le refroidissement, se dissout dans l'eau bouillante et cristallise en aiguilles fines et longues, assez solubles

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 345.

dans l'alcool et l'éther; cette combinaison renferme $C^{14}H^4(C^2H^3)(NO^4)O^6, C^{14}H^3(C^2H^3)(NO^4)^2O^6$, c'est-à-dire les éléments de 1 at. de nitrosalicylate de méthyle et de 1 at. de binitrosalicylate de méthyle; mais, lorsqu'on la décompose par la potasse bouillante, elle donne une solution qui ne rougit pas par les persels de fer et qui ne renferme pas d'acide nitrosalicylique.

Enfin, par une ébullition prolongée avec l'acide nitrique, le nitrosalicylate de méthyle se convertit en acide picrique.

Le *nitrosalicylate d'éthyle*[1], ou éther indigotique, contient $C^{14}H^4(C^4H^5)(NO^4)O^6 = C^{18}H^9NO^{10}$. On le prépare aisément en faisant agir de l'acide nitrique fumant sur le salicylate d'éthyle, par petites portions, et en ayant soin de refroidir le mélange, afin d'éviter une trop brusque élévation de température.

Lorsqu'on étend d'eau la liqueur nitrique, le nitrosalicylate d'éthyle se précipite sous la forme d'une huile pesante qui peut demeurer liquide pendant plusieurs jours; mais si l'on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, pour saturer l'excès d'acide, l'huile se solidifie à l'instant. Si l'on fait bouillir cette matière avec de l'eau, elle fond; par le refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline. On reprend cette dernière à plusieurs reprises par l'eau bouillante, afin d'éloigner l'acide nitrique excédant, et l'on dissout dans l'alcool bouillant le résidu résinoïde.

Le nitrosalicylate d'éthyle s'obtient en aiguilles jaunâtres.

La potasse et la soude caustique le dissolvent à froid, en produisant des composés correspondant à ceux que donne le salicylate d'éthyle. A la température de l'ébullition, elles le détruisent en produisant de l'alcool et du nitrosalicylate alcalin.

L'ammoniaque liquide ne le dissout pas immédiatement; mais le nitrosalicylate d'éthyle finit par y disparaître, en se transformant en nitrosalicylamide.

§ 1623. *Acide binitrosalicylique*[2], ou nitropopulique, $C^{14}H^4(NO^4)^2O^6$. — Lorsqu'on fait bouillir pendant quelques minutes le binitrosalicylate de méthyle avec une lessive de potasse concentrée, on obtient un produit peu soluble, d'un rouge magnifique, qui est un sous-sel de potasse de l'acide binitrosalicylique. Si l'on traite ce sous-sel par l'acide sulfurique concentré, en évitant de

[1] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, X, 362.

[2] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 11. — Stenhouse, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVIII, 1.

porter la température au delà de 50°, il se forme du sulfate de potasse et de l'acide binitrosalicylique que l'eau froide sépare entièrement de la liqueur sulfurique (Cahours).

L'extrait aqueux de certains peupliers (*Populus balsamifera*, *P. nigra*) donne de l'acide binitrosalicylique, lorsqu'on le met en digestion avec de l'acide nitrique étendu (Stenhouse[1]).

L'acide binitrosalicylique, cristallise dans l'eau bouillante en aiguilles soyeuses presque incolores, ou, par l'évaporation spontanée d'une solution étendue, en petits prismes durs. Il est très-soluble dans l'eau pure, mais il se dissout très-peu à froid dans l'eau renfermant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique; il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est d'abord très-acide, puis astringente, et finalement très-amère. Les solutions communiquent à l'épiderme une couleur jaune persistante. Il fond à une température peu élevée, et se sublime sans altération lorsqu'on le chauffe avec précaution.

Il donne avec les sels ferriques une coloration rouge cerise.

L'acide nitrique concentré et bouillant le convertit promptement en acide picrique. L'acide sulfurique le dissout à une température basse; l'eau l'en sépare sans altération; à chaud, le mélange sulfurique se charbonne.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse le transforme à chaud en quinone perchlorée.

A froid, la solution du chlorure de chaux ne l'attaque pas; mais, si l'on porte le mélange à l'ébullition, la réaction est très-énergique, et donne lieu à la formation d'une grande quantité de chloropicrine (§ 374).

§ 1624. L'acide binitrosalicylique forme avec les bases les *binitrosalicylates*. Ces sels explosionnent considérablement par la chaleur.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{14}H^{3}(NH^{4})(NO^{4})^{2}O^{6}$, s'obtient aisément si l'on dissout l'acide binitrosalicylique dans l'ammoniaque; il se dépose par l'évaporation de la liqueur, sous la forme de petites aiguilles d'un beau jaune.

Le *sous-sel de potasse*, $C^{14}H^{3}K(NO^{4})^{2}O^{6}$, KO, HO, s'obtient en faisant bouillir une lessive concentrée de potasse avec le binitro-

[1] La description que M. Stenhouse donne de son *acide nitropopulique* s'accorde si bien avec les indications de M. Cahours relatives à l'acide binitrosalicylique, que l'identité des deux corps ne me paraît pas douteuse.

salicylate de méthyle. La liqueur devient d'un rouge-brun très-intense, et, par le refroidissement, dépose de belles aiguilles rouges, groupées en étoiles. Projeté sur des charbons ardents, ou sur une plaque suffisamment chauffée, ce sel détone fortement. Il paraît se décomposer complétement par l'ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de potasse. Il a donné à l'analyse :

	Cahours [1].		Calcul.
Carbone. . . .	26,2	26,1	26,0
Hydrogène. . .	1,1	1,0	1,2
Potassium. . .	25,0	24,7	24,2

Lorsqu'on traite le sel précédent par un excès d'acide nitrique étendu et bouillant, il dépose le *sel de potasse neutre*, $C^{14}H^{3}K(NO^{4})^{2}O^{6}$, sous la forme d'une poudre jaune cristalline, très-peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et l'éther, aisément soluble dans une lessive de potasse. Ce sel détone plus faiblement par la chaleur que le sel précédent. Il n'est décomposé par l'acide chlorhydrique que si on le fait longtemps bouillir avec un excès de cet acide.

Le *sel de soude* s'obtient en saturant par le carbonate de soude une solution chaude d'acide binitrosalicylique; il se dépose, par le refroidissement, sous la forme de petits cristaux aciculaires, ou d'aiguilles jaunes d'un aspect satiné, peu solubles dans l'eau, plus solubles cependant que le sel de potasse.

Le *sel de baryte*, $C^{14}H^{3}Ba(NO^{4})^{2}O^{6}$, s'obtient en ajoutant une solution bouillante de baryte caustique à une solution également bouillante d'acide binitrosalicylique; on continue avec précaution les additions de baryte tant que le précipité se dissout par l'agitation. La liqueur filtrée dépose alors, par le refroidissement, de petits cristaux grenus.

Le *sous-sel de baryte*, $C^{14}H^{3}Ba(NO^{4})^{2}O^{6}$, BaO, est le précipité jaune qu'on obtient par l'addition d'un excès d'eau de baryte à l'acide binitrosalicylique; il est cristallin et très-peu soluble dans l'eau bouillante. Il a donné à l'analyse 41,12 p. c. de baryte.

Le *sel de plomb* est très-peu soluble.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{3}Ag(NO^{4})^{2}O^{6}$, s'obtient en petits grains cristallins, très-peu solubles, lorsqu'on sature une solution étendue et chaude d'acide binitrosalicylique par le carbonate d'argent.

[1] M. Cahours représente le sel par les relations $C^{14}H^{3}K(NO^{4})^{2}O^{6}$, KO. Calcul : carbone, 26,8 ; hydrog., 1,0 ; potassium, 24,9.

1625. Le *binitrosalicylate de méthyle*[1], ou acide gaulthérique
ité, $C^{14}H^2(C^2H^3)(NO^4)^2O^6 = C^{16}H^6NO^{14}$, s'obtient en laissant
ber goutte à goutte du salicylate de méthyle dans un mé-
à parties égales d'acide nitrique et d'acide sulfurique fu-
, en ayant soin de refroidir la liqueur par des affusions d'eau
; on agite jusqu'à ce que la dissolution soit complète, et on
les matières en contact pendant quelques minutes. Ensuite
étend le mélange de beaucoup d'eau, et l'on fait dissoudre le
cipité dans l'alcool bouillant.

e binitrosalicylate de méthyle se présente sous la forme d'é-
s légèrement jaunâtres. Il fond entre 124 et 125° en un li-
jaune clair, qui se prend, par le refroidissement, en une
fibreuse; chauffé avec précaution, il se volatilise entièrement
forme de lamelles très-brillantes. Une chaleur brusque le
pose avec explosion.

froid il se dissout dans les bases alcalines sans altération, et
par l'évaporation des sels cristallisables. La potasse concen-
et bouillante le décompose en binitrosalicylate de potasse et
rit de bois.

cide sulfurique, au maximum de concentration, le dissout à
d'une douce chaleur; l'eau l'en reprécipite. Mais, si l'on
fe à 75 ou 80° le mélange d'acide sulfurique concentré et
initrosalicylate de méthyle, une réaction vive se manifeste,
acide carbonique se dégage en abondance, et la liqueur prend
teinte rouge; l'eau ajoutée alors à la liqueur sulfurique la rend
e, et laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles
s, aisément solubles dans l'eau et l'alcool bouillants. Enfin,
on chauffe au delà de 100° le mélange d'acide sulfurique et de
rosalicylate de méthyle, il se charbonne et dégage de l'acide
reux.

L'acide nitrique fumant dissout le binitrosalicylate de méthyle
s altération à la température de 30 ou 40°; mais l'acide nitri-
bouillant finit par le transformer en acide picrique.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant ne le dissout pas
ux que l'eau pure.

L'eau régale le dissout à l'aide d'une douce chaleur; par le re-
dissement, la matière se dépose sous la forme de fines aiguilles
blanc légèrement jaunâtre.

[1] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 6.

Le binitrosalicylate de méthyle se comporte comme un acid

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{14}H^{2}(NH^{4})(C^{2}H^{3})(NO^{4})^{2}O^{6}$, s'obtie dissolvant à chaud le binitrosalicylate de méthyle dans un excès d'ammoniaque caustique. Il forme des aiguilles ja transparentes, peu solubles dans l'eau froide et très-solubles l'eau bouillante; un acide ajouté à la solution en sépare le bi salicylate de méthy'e.

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{2}Ag(C^{2}H^{3})(NO^{4})^{2}O^{6}$, s'obtient en v une dissolution de nitrate d'argent dans une dissolution é du sel précédent. C'est une poudre d'un beau jaune, ressemb chromate de plomb.

§ 1626. Le *trinitrosalicylate de méthyle*[1] contient $C^{14}H^{2}($ $(NO^{4})^{3}O^{6}$. Quand on traite par l'alcool bouillant le produit tant de l'action d'un mélange d'acide sulfurique concentré e cide nitrique fumant sur le salicylate de méthyle, et qu'on le dépôt de binitrosalicylate de méthyle, on trouve dans l'eau du trinitrosalicylate de méthyle, cristallisant en tables jau transparentes. Mais ce produit est toujours accompagné d'ac crique.

§ 1627. Le *binitrosalicylate d'éthyle*[2], ou éther binitrosalic $C^{14}H^{3}(C^{4}H^{5})(NO^{4})^{2}O^{6} = C^{18}H^{8}NO^{14}$, s'obtient aisément en t vant dans l'alcool absolu l'acide binitrosalicylique et faisant dans la solution un courant d'acide chlorhydrique, pendant la maintient en ébullition. Après avoir, par une douce ébu réduit la liqueur alcoolique à la moitié de son volume, ajoute de l'eau qui détermine la précipitation d'une huile pe Celle-ci ne tarde pas à se concréter; on la lave et on la fait c liser dans l'alcool bouillant.

On peut aussi obtenir le binitrosalicylate d'éthyle en trait ther salicylique par un mélange d'acide nitrique et d'acide rique fumants.

Il se présente sous la forme d'écailles ou de petites table lantes, légèrement jaunâtres, un peu solubles dans l'eau, a lubles dans l'alcool bouillant. Il fond à une température p vée, et se prend, par le refroidissement, en une masse form cristaux fibreux. Maintenu en fusion pendant quelques m il reste longtemps liquide, et prend, en se solidifiant, l'aspect

[1] Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 20.
[2] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 19; XXVII, 462.

sine. Il forme des combinaisons cristallisables avec l'ammoniaque, la potasse et la soude. Une lessive concentrée de potasse le décompose en régénérant l'acide binitrosalicylique.

Dérivés sulfuriques de l'acide salicylique.

§ 1628. *Acide sulfosalicylique*[1], $C^{14}H^6O^6$, $2\,SO^3$ (?). — Si l'on fait arriver sur l'acide salicylique bien sec, réduit en poudre, des vapeurs d'acide sulfurique anhydre, il se réduit en une masse pâteuse que l'eau froide dissout aisément. Il se produit ainsi l'acide sulfosalicylique, qui donne, avec la plupart des bases, des sels solubles.

Chlorure de salicyle.

Composition : $C^{14}H^5O^4$, Cl.

§ 1629. Le nom de chlorure de salicyle a été donné improprement à l'hydrure de chlorosalicyle (§ 1576). Le véritable chlorure de salicyle[2] s'obtient lorsqu'on fait réagir le perchlorure de phosphore sur le salicylate de méthyle (huile de gaulthéria); la réaction, très-vive déjà à froid, est accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique et de chlorure de méthyle. On chauffe ensuite le mélange à 160° environ pour en chasser une très-petite quantité d'oxychlorure de phosphore[3] produite dans la réaction.

Le chlorure de salicyle se présente alors sous la forme d'un liquide fumant, légèrement coloré. Il s'échauffe au contact de l'eau, en se transformant en acide chlorhydrique et en acide salicylique. L'alcool absolu et l'esprit de bois l'attaquent également avec énergie en produisant du salicylate d'éthyle et de méthyle, ainsi qu'un dégagement d'acide chlorhydrique.

On ne peut pas distiller le chlorure de salicyle sans qu'il s'altère

[1] Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIII, 92.

[2] Gerhardt (1853), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 34.

[3] La quantité, comparativement très-faible, d'oxychlorure de phosphore qu'on recueille ordinairement dans la réaction du perchlorure de phosphore et du salicylate de méthyle, me fait penser qu'il reste du *phosphate de salicyle* dans le chlorure de salicyle. En effet, on obtient toujours un résidu assez considérable, en traitant ce chlorure par l'alcool ou par l'esprit de bois, et en distillant ensuite l'éther ainsi obtenu. On a ailleurs :

$$\underset{\text{Salic. de méthyle}}{C^{14}H^5(C^2H^3)O^6} + PCl^5 = \underset{\text{Chlor. de méthyle.}}{4\,C^2H^3Cl} + \underset{\text{Chlor. de salicyle.}}{C^{14}H^5O^4Cl} + \underset{\text{Phosph. de salicyle}}{PO^3(C^{14}H^5O^4)^3}$$

profondément : il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on recueille une huile fumante qui présente les caractères du chlorure de chlorobenzoïle (§ 1546); en même temps on obtient un abondant résidu de charbon.

Il est probable qu'on obtiendrait aussi le chlorure de salicyle par la réaction de l'acide salicylique et du perchlorure de phosphore, si, au lieu de distiller le mélange, on se bornait à le traiter comme le salicylate de méthyle.

Azotures de salicyle.

Syn. : amides salicyliques.

§ 1630. Les amides salicyliques représentent de l'ammoniaque renfermant du salicyle en substitution à de l'hydrogène :

Azoture de salicyle et d'hydrogène, ou salicylamide. . . . $C^{14}H^{7}NO^{4} = N\left\{\begin{array}{l} C^{14}H^{7}O^{4} \\ H \\ H. \end{array}\right.$

Azoture de salicyle, de benzoïle et d'hydrogène, ou benzoïl-salicylamide. . . . . $C^{28}H^{11}NO^{6} = N\left\{\begin{array}{l} C^{14}H^{7}O^{4} \\ C^{14}H^{5}O^{2} \\ H. \end{array}\right.$

Azoture de salicyle, de benzoïle et d'argent. . . . . $C^{26}H^{10}AgNO^{6} = N\left\{\begin{array}{l} C^{14}H^{7}O^{4} \\ C^{14}H^{5}O^{2} \\ Ag. \end{array}\right.$

Azoture de salicyle, de cumyle, et d'hydrogène. . . . . $C^{34}H^{17}NO^{6} = N\left\{\begin{array}{l} C^{14}H^{7}O^{4} \\ C^{20}H^{10}O^{2} \\ H. \end{array}\right.$

Toutes ces amides s'obtiennent par double décomposition.

§ 1631. Azoture de salicyle et d'hydrogène[1], ou salicylamide $C^{14}H^{7}NO^{4}$. — Lorsqu'on place dans un flacon 1 vol. de salicylate de méthyle et 5 ou 6 vol. d'une dissolution d'ammoniaque aqueuse et concentrée, on voit l'éther disparaître peu à peu ; la dissolution est complète au bout de quelques jours. On évapore le liquide siccite, et on le soumet à la distillation. Il passe alors une huile qui se condense en une masse cristalline d'un jaune de soufre. On purifie ce produit par la cristallisation dans l'éther.

La salicylamide est à peine soluble dans l'eau froide, beaucoup

[1] Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris, t. X, 349. — Musprratt et Hofmann, Ann. de Liebig et Poggendorff, LIII, 296.

ns soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne, par le refroi-
ssement, sous forme de longues aiguilles; elle est encore plus
luble dans l'alcool et l'éther. Elle rougit assez fortement le tour-
sol, possède une odeur aromatique particulière qui se rapproche
aucoup de la réglisse anisée, et se volatilise, sous l'influence
une chaleur ménagée, sans éprouver de décomposition sensible.

Quand on fait passer doucement les vapeurs de salicylamide sur
la chaux chauffée au rouge, il passe une grande quantité d'am-
oniaque et une matière huileuse, tandis que le tube se remplit de
arbon. La matière huileuse présente les réactions caractéris-
ques de l'aniline; toutefois elle se compose en plus grande partie
acide phénique.

Traitée par l'acide nitrique fumant, la salicylamide donne de la
rosalicylamide. Le chlore et le brome l'attaquent également.

Sous l'influence des acides ou des alcalis forts et employés en
cès, elle se décompose en acide salicylique et en ammoniaque.

§ 1632. *Azoture de salicyle, de benzoïle et d'hydrogène*[1], ou
nzoïl-salicylamide, $C^{28}H^{11}NO^{6}$. — Ce corps se produit par la
action du chlorure de benzoïle et de la salicylamide, chauffés
ensemble entre 120 et 145°, par atomes égaux, tant qu'il se dé-
ge de l'acide chlorhydrique. Le produit reste longtemps liquide
visqueux après le refroidissement, mais il devient cristallin
is qu'on y verse quelques gouttes d'alcool ou d'éther. On le lave
ensuite avec un peu d'éther, et on le fait cristalliser dans l'alcool
bouillant.

La benzoïl-salicylamide est bien moins soluble dans ce liquide
que la salicylamide, et se dépose, par le refroidissement, sous la
forme de flocons, composés d'aiguilles extrêmement ténues.

Elle est fort soluble dans l'ammoniaque; la solution perd de
l'ammoniaque par l'évaporation, en précipitant de la benzoïl-sali-
cylamide. La solution ammoniacale précipite en jaune citroné clair
le nitrate d'argent et l'acétate de plomb; elle précipite en bleu clair
le sulfate de cuivre.

Si l'on fait fondre la benzoïl-salicylamide, elle reste longtemps
résinoïde et gluante après le refroidissement. La masse, traitée
par l'ammoniaque bouillante, ne se dissout plus entièrement, mais
elle laisse un résidu jaune; celui-ci se dissout aisément dans l'al-

[1] Gerhardt et Chiozza (1853). *Compt. rend. de l'Acad.* XXXVII, 86.

cool, en donnant une solution jaune qui cristallise, par la concentration, en petites aiguilles très-solubles dans l'alcool; l'acide chlorhydrique décolore la solution alcoolique. Ces cristaux jaunes paraissent être un sel d'ammoniaque.

La benzoïl-salicylamide est attaquée par le chlorure de benzoïle; le produit cristallise, mais l'eau et l'alcool paraissent le reconvertir en benzoïl-salicylamide; l'éther le dissout mal.

L'*azoture de salicyle, de benzoïle et d'argent* est le précipité jaune que le nitrate d'argent produit avec l'amide précédente. Ce précipité s'échauffe considérablement au contact du chlorure de benzoïle; le produit est visqueux, et, dans cet état, se dissout aisément dans l'alcool, en laissant du chlorure d'argent.

Azoture de salicyle, de cumyle et d'hydrogène[1], ou cumyl-salicylamide, $C^{24}H^{17}\mathfrak{N}O^{6}$. — La réaction du chlorure de cumyle sur le salicylamide est entièrement semblable à celle du chlorure de benzoïle. Le produit reste longtemps visqueux; mais il cristallise en s'échauffant, si l'on y verse un peu d'alcool. (La modification visqueuse se dissout à froid dans l'alcool, mais peu à peu elle s'y précipite à l'état cristallin.) La cumyl-salicylamide se dépose dans l'alcool bouillant, sous la forme d'aiguilles extrêmement ténues.

Dérivés nitriques des azotures de salicyle.

§ 1633. *Azoture de nitrosalicyle et d'hydrogène*[2], nitrosalicylamide ou anilamide, $C^{14}H^{6}(\mathfrak{N}O^{4})\mathfrak{N}O^{4}$. — Le nitrosalicylate de méthyle étant mis en digestion avec de l'ammoniaque liquide, dans un vase fermé, disparaît peu à peu, tandis que la liqueur ammoniacale prend une teinte rouge-orangé. La dissolution est complète au bout de quelques semaines; on l'évapore à un feu doux, on précipite par un acide, et on fait cristalliser le précipité dans l'alcool.

La nitrosalicylamide s'obtient en cristaux jaunes, très-brillants, volatils en partie sans décomposition, solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther; la solution aqueuse colore en rouge-cerise les persels de fer.

Elle se dissout aisément à froid dans l'ammoniaque, la potasse et la soude; les acides la précipitent de ces solutions.

[1] Gerhardt et Chiozza, *loc. cit.*

[2] Cahours (1844), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 352.

La potasse caustique la convertit, par l'ébullition, en nitrosalicylate de potasse et en ammoniaque.

APPENDICE. COMBINAISONS COUMARIQUES.

§ 1634. Nous rattacherons aux combinaisons salicyliques la coumarine et quelques dérivés, attendu qu'on peut transformer ceux-ci en acide salicylique.

§ 1635. COUMARINE [1], $C^{18}H^{6}O^{4}$. — Cette substance, dont M. Guibourt a le premier su distinguer la nature particulière, a été analysée et étudiée par J. Delalande. Elle se rencontre particulièrement dans les fèves de tonka (*Dipterix odorata*, Willdr.); Guillemette [2] l'a trouvée dans les fleurs de mélilot (*Melilotus officinalis*); J. Kossmann, dans l'aspérule odorante (*Asperula odorata*); J. Bleibtreu, dans les fleurs d'*Anthoxanthum odoratum*; M. Godey, dans les feuilles de faham, espèce d'orchidée (*Angraecum fragrans*) de Saint-Maurice. Dans toutes ces plantes, la coumarine avait été prise d'abord pour de l'acide benzoïque.

L'extraction de la coumarine contenue dans les fèves de tonka se fait aisément par l'alcool fort; l'extrait sirupeux qui reste, après l'éloignement de l'alcool par la distillation, se prend en une masse cristalline qu'on purifie à l'aide du charbon animal. On en sépare ainsi une huile grasse qui se trouve en grande quantité dans la fève. Cette huile (qui est incolore, sans odeur particulière, soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool et l'eau) dissout beaucoup de coumarine.

A l'état de pureté, la coumarine est incolore; elle se présente soit en petites lames rectangulaires, soit en gros prismes dont les pans sont un peu arrondis; ces cristaux appartiennent probablement au système rhombique [3]. (Combinaison observée, $\infty P . \bar{P}\infty$ avec $\infty\bar{P}\infty$ prédominant; inclinaison des faces, $\infty\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 100°$ environ, $\infty P : \bar{P}\infty = 104°,5$ environ; valeurs des axes, $a : b : c :: 0,364 : 1 : 1,035$.)

[1] GUIBOURT, *Histoire des drogues simples*. — BOULLAY et BOUTRON-CHARLARD, *Journ. de Pharm.*, XI, 480. — DELALANDE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] VI, 343. — BLEIBTREU, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIX, 177.

[2] GUILLEMETTE, *Journ. de Pharm.*, 1835, p. 172. — KOSSMANN, *ibid.*, [3] V, 393. GODEY, *Journ. de Pharm.*, [3] XVII, 348.

[3] DE LA PROVOSTAYE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] VI, 352.

L'analyse de la coumarine a donné les résultats suivants :

	Delalande.		Bleibtreu.			Calcul.
Carbone. . .	72,9	72,6	73,6	73,97	73,72	73,97
Hydrogène. .	4,4	4,7	4,3	4,29	4,18	4,11
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	21,92
						100,00

La coumarine fond à 50°, et bout à 270°, sans s'altérer sensiblement. Elle possède une odeur aromatique très-agréable et une saveur brûlante ; sa vapeur exerce une action très-énergique sur le cerveau. Ses cristaux sont durs et craquent sous la dent.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide ; l'eau bouillante en dissout une assez grande quantité, qu'elle abandonne, par le refroidissement, en aiguilles très-fines.

Elle se dissout sans altération dans les acides étendus, même bouillants. L'acide sulfurique concentré la charbonne sur-le-champ. L'acide nitrique concentré la convertit en nitrocoumarine ; par une ébullition prolongée, il la transforme en acide picrique.

Elle se dissout aisément dans la potasse, en donnant une solution jaune d'où les acides la précipitent sans altération. Mais si on la chauffe avec une lessive fort concentrée à laquelle on a ajouté quelques fragments de potasse solide, la coumarine se transforme, et si l'on sursature alors la liqueur par de l'acide chlorhydrique, il se précipite de l'acide coumarique :

$$\underset{\text{Coumarine.}}{C^{18}H^{6}O^{4}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. coumariq.}}{C^{18}H^{8}O^{6}}.$$

Cette métamorphose s'effectue sans dégagement d'hydrogène ; ce gaz ne se développe que par l'effet d'une action secondaire, lorsque l'acide coumarique lui-même se convertit en acide salicylique.

La coumarine ne précipite pas l'acétate de plomb.

Le chlore et le brome agissent sur elle en donnant des composés blancs cristallisés ; l'iode en dissolution alcoolique la transforme en une matière cristalline, d'un vert bronzé, avec un reflet doré.

Lorsqu'on chauffe la coumarine avec une solution de perchlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, il se dégage du gaz, et, par le refroidissement, il se dépose une matière cristalline d'un jaune serin. Ce produit (*chlorantimoniure de coumarine* de Delalande et de la coumarine, $C^{18}H^{6}O^{4}$, $SbCl^{3}$?) renferme les éléments du protochlorure d'antimoine ; il a donné à l'analyse :

	Delalande.		
Carbone. . . .	33,2	35,0	»
Hydrogène. . .	2,8	2,5	2,5
Chlore.	34,0	»	»
Antimoine. . .	22,4	»	»

té par l'eau, le composé précédent commence par se liqué-
is, au bout de quelque temps, on aperçoit dans la liqueur
udre blanche et de petites aiguilles soyeuses qui paraissent
la coumarine.

36. *Nitrocoumarine*[1], $C^{18}H^{5}(NO^{4})O^{4}$. — Si l'on projette peu
a coumarine à froid dans de l'acide nitrique fumant, elle s'y
t presque instantanément, sans dégagement de gaz. Par l'ad-
d'une grande quantité d'eau, il se dépose une matière flo-
ise, blanche comme de la neige.

produit fond à 170°, et se sublime, sans se décomposer, à une
rature plus élevée, en donnant des cristaux nacrés. Il se dis-
ns l'alcool bouillant, et y cristallise en petites aiguilles blan-
t soyeuses.

potasse caustique le colore à froid en rouge-foncé et le
t ; les acides reprécipitent de la solution la nitrocoumarine
térée; si on la chauffe, elle développe de l'ammoniaque, et
e de plus en plus. Une solution alcoolique de potasse ne
pas altérer la nitrocoumarine à l'ébullition.

nitrocoumarine se dissout aussi dans l'ammoniaque; la so-
donne avec l'acétate de plomb et avec le nitrate d'argent des
ités orangés. M. Bleibtreu a trouvé dans la combinaison
ique, 62,27 pour 100 d'oxyde de plomb, et dans celle d'ar-
3,97 pour 100 d'oxyde d'argent. Il considère ces précipités
e des combinaisons de nitrocoumarine avec les oxydes cor-
ndants. Il se pourrait toutefois que ce fussent les sels d'un
nitrocoumarique, assez peu stable pour se décomposer, au mo-
d'être mis en liberté, en eau et en coumarine.

637. *Acide coumarique*[2], $C^{18}H^{8}O^{6}$. — Pour préparer cet
, on fait bouillir la coumarine avec une lessive de potasse
oncentrée, à laquelle, au besoin, on a ajouté quelques frag-
s de potasse ; on étend d'eau, et l'on précipite par l'acide chlor-
que.

[1] Delalande (1842), *loc. cit.* — Bleibtreu, *loc. cit.*
[2] Delalande (1842), *loc. cit.* — Bleibtreu, *loc. cit.*

L'acide coumarique se précipite en lamelles transparentes qui possèdent un grand éclat, et se distinguent aisément de la coumarine, en ce que cette dernière cristallise dans les mêmes circonstances en aiguilles blanches et soyeuses.

Il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther; dissous dans l'eau bouillante, il donne, par le refroidissement, des cristaux incolores et cassants. Sa réaction acide est fort prononcée; il déplace le gaz carbonique des carbonates. Il a une saveur amère.

Il fond à environ 190°; à une chaleur plus élevée, il se décompose en partie en donnant un sublimé cristallisé et en laissant un résidu brun. A la distillation, il donne une huile qui semble se combiner avec la potasse, et qui rougit les sels ferriques.

A l'état de pureté, il ne colore pas en violet les sels ferriques.

Lorsqu'on le fait fondre avec de la potasse, il se dégage de l'hydrogène, et se transforme en un mélange de salicylate et, à ce qu'il paraît, d'acétate de potasse[1] :

$$\underset{\text{Ac. coumariq.}}{C^{18}H^8O^6} + 2\,(KO,\ HO) = \underset{\text{Salicyl. de potasse.}}{C^{14}H^5KO^6} + \underset{\text{Acét. de pot.}}{C^4H^3KO^4} + H^2.$$

§ 1638. Les *coumarates métalliques* renferment $C^{18}H^7MO^6$.

Le *coumarate d'ammoniaque* ne précipite pas les sels de baryte.

Le *coumarate de plomb* est un précipité blanc, pulvérulent et insoluble dans l'eau.

Le *coumarate d'argent*, $C^{18}H^7AgO^6$, est un précipité pulvérulent d'un jaune clair; précipité en présence d'un excès d'ammoniaque, il est orangé et floconneux.

V.

GROUPE ANISIQUE.

§ 1639. Dans les composés anisiques on voit figurer le radical *anisyle* $C^{16}H^7O^4$, qui représente du salicyle dans lequel 1 atome d'hydrogène est remplacé par du méthyle :

Salicyle. . . $C^{14}H^5O^4$,
Anisyle . . . $C^{14}H^4(C^2H^3)O^4$.

L'acide anisique, en effet, est isomère du salicylate de méthyle, et se convertit comme cet éther en phénate de méthyle (anisol), sous l'influence de la baryte caustique (§ 1381). Cette réaction rattache le groupe anisique au groupe phénique. On ne connaît

[1] Chiozza, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXIX, 440.

les relations que le groupe anisique présente avec les autres pes sériés.

Les principaux termes du groupe anisique sont :

Hydrure d'anisyle. . . . . $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{7}O^{4}, H$

Acide anisique. . . . . $C^{16}H^{8}O^{6} = C^{16}H^{7}O^{4}.O, HO$

Chlorure d'anisyle. . . . . $C^{16}H^{7}O^{4}Cl = C^{16}H^{7}O^{4}, Cl$

Bromure d'anisyle. . . . . $C^{16}H^{7}O^{4}Br = C^{16}H^{7}O^{4}, Br$

Azoture d'anisyle et d'hydrogène, ou anisamide. . . . . $C^{16}H^{9}NO^{4} = N \left\{ \begin{matrix} C^{16}H^{7}O^{4} \\ H \\ H \end{matrix} \right.$

s essences d'anis, de fenouil et d'estragon sont les matières ières avec lesquelles on obtient les composés précédents.

HYDRURE D'ANISYLE.

Composition : $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{7}O^{4}, H$.

1640. Quand on fait agir de l'acide nitrique faible sur l'es- e d'anis, il se produit, au commencement de la réaction, une e pesante, de couleur rougeâtre, qui est un mélange d'hydrure isyle[1] et d'acide anisique; on soumet cette huile, après l'avoir venablement lavée, à une distillation ménagée, et on en sépare ide anisique en l'agitant avec une lessive faible de potasse, qui out ce dernier.

La formation de l'hydrure d'anisyle par l'essence d'anis se con- aisément, si l'on considère qu'elle est toujours accompagnée de e de l'acide oxalique; on a dès lors :

$$\underset{\text{Ess. d'anis.}}{C^{20}H^{12}O^{2}} + 6\,O^{2} = \underset{\text{Hydr. d'anisyle.}}{C^{16}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Ac. oxaliq.}}{C^{4}H^{2}O^{8}} + 2\,HO.$$

L'hydrure d'anisyle pur est un liquide pesant dont la densité de 1,09; il est d'une couleur ambrée et présente une odeur aro- ique qui ressemble à celle du foin; il bout entre 253 et 255°. n'en dissout qu'une faible proportion, mais l'alcool et l'éther issolvent aisément.

[1] Cahours (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIV, 481; XXIII, 354.

La potasse concentrée ne le dissout pas à froid, mais elle le dissout par une ébullition prolongée. La potasse sèche l'attaque avec dégagement d'hydrogène et le convertit en anisate.

L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge foncé ; l'eau le précipite de cette dissolution. Le contact de l'air le transforme peu à peu en acide anisique ; l'acide nitrique faible détermine la même transformation. L'acide nitrique fumant transforme l'hydrure d'anisyle en un produit cristallisable.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement, en produisant des corps dérivés par substitution.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement l'hydrure d'anisyle, en dégageant beaucoup de gaz ; le mélange s'épaissit, et l'on ne peut condenser qu'une très-faible quantité de produits liquides ; bientôt le résidu se prend en une masse noire et poisseuse. Le liquide condensé renferme de l'oxychlorure de phosphore et une huile neutre, d'une forte odeur térébenthinée.

L'ammoniaque caustique le convertit, par un contact prolongé, en anishydramide ou hydrure d'azoanisyle (§ 1642).

§ 1641. *Essences d'anis, de fenouil, de badiane, d'estragon, et isomères*, $C^{20}H^{12}O^{2}$. — Les huiles essentielles qu'on extrait de l'anis (*Pimpinella Anisum*), du fenouil (*Anethum fœniculum*), de la badiane ou anis étoilé (*Illicium anisatum*), et de l'estragon (*Artemisia Dracunculus*), renferment un principe oxygéné, susceptible de se convertir en hydrure d'anisyle par l'oxydation.

Ces huiles essentielles offrent de légères différences dans quelques caractères physiques ; ainsi l'essence d'anis et l'essence de fenouil se concrètent presque entièrement par le froid, tandis que les autres essences résistent à un froid bien plus intense avant de devenir solides ; de plus, l'odeur de ces essences n'est pas tout à fait la même. Il est vrai qu'elles renferment des quantités variables d'un hydrocarbure, ayant la même composition que l'essence de térébenthine.

Mélangé avec de l'acide sulfurique concentré ou avec certains chlorures, le principe oxygéné de ces huiles essentielles s'y unit en se colorant en rouge, et l'eau décompose le produit en séparant une nouvelle modification isomère (*anisoine*), sous la forme de caillots blancs et résinoïdes.

Quand on distille le principe oxygéné avec du chlorure de zinc, il passe une autre modification isomère, liquide, dont l'odeur est

ème pour les quatre essences, et qui a la propriété de se dis-
lre dans l'acide sulfurique concentré en produisant une combi-
on conjuguée.

. Essences d'anis, de fenouil, et de badiane[1]. Suivant les obser-
ons de M. Cahours, l'essence d'anis brute du commerce ren-
ne plus des $^4/_5$ de matière solide. On exprime celle-ci entre des
bles de papier joseph, jusqu'à ce qu'ils cessent d'être tachés,
s on la fait cristalliser à plusieurs reprises dans de l'alcool de
5. On obtient ainsi des lamelles douées de beaucoup d'éclat,
ne densité à peu près égale à celle de l'eau, d'une odeur d'anis
ucoup plus faible et plus agréable que celle de l'huile brute.
te matière est très-friable, surtout à 0°, entre en fusion vers 18°,
bout à 222° en se volatilisant complétement; toutefois elle jaunit
peu. La densité de sa vapeur, prise à 338°, a été trouvée
5,19 = 4 volumes pour la formule $C^{20}H^{12}O^2$; elle est plus forte
les températures plus basses.

Exposée à l'air à l'état solide, elle n'éprouve pas d'altération;
is, si elle y est maintenue à l'état liquide, elle s'altère peu à peu, et
ir par perdre la propriété de cristalliser, et même par se résinifier
plétement.

L'essence d'anis concrète absorbe l'acide chlorhydrique gazeux
produisant une combinaison $C^{20}H^{12}O^2$, H Cl, renfermant 19,80
c. d'acide chlorhydrique.

Lorsqu'on agite cette essence avec de petites quantités d'acide
furique concentré, elle s'échauffe beaucoup en se colorant en
nge; l'eau décolore le produit en mettant en liberté la modifica-
n que nous décrirons plus bas sous le nom d'*anisoïne*. L'acide
osphorique, le protochlorure d'antimoine, le bichlorure d'étain,
comportent de la même manière.

L'acide nitrique, en agissant sur l'essence d'anis, fournit, sui-
nt son degré de concentration, de l'hydrure d'anisyle, de l'acide
nisique ou nitranisique, et de l'acide oxalique. Ordinairement on
tient aussi une matière résinoïde et jaune, la *nitraniside*, paraî-
nt renfermer $C^{20}H^{10}(NO^4)^2O^2$ (?). Cette substance fond à 100°
viron, et se décompose entièrement à la distillation. La potasse
nstique la transforme en une matière noire, en dégageant beau-
oup d'ammoniaque. M. Cahours a trouvé dans la nitraniside :

[1] CAHOURS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] II, 274. *Compt. rend. de l'Acad.*, XX,
; — GERHARDT, *Compt. rend. des trav. de Chim.* 1845, p. 65

	Analyses.				Calcul.
Carbone. . .	52,09	52,26	51,61	53,54	50,35
Hydrogène. .	4,69	4,63	4,28	4,56	4,19
Azote. . . .	11,25	»	»	»	11,87
Oxygène. . .	»	»	»	»	33,59
					100,00

Lorsqu'on distille l'essence d'anis ou de fenouil avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, on obtient de l'acide anisique et de l'acide acétique[1]. L'essence de badiane paraît donner les mêmes produits.

Les alcalis caustiques, en dissolution concentrée et bouillante, n'exercent aucune action sur l'essence d'anis; mais si on la chauffe avec de la chaux potassée, dans un tube scellé à la lampe, à la température à laquelle l'essence entre en ébullition, il se produit une petite quantité d'un acide particulier qui paraît être isomère de l'acide cuminique (Gerhardt).

Quand on fait arriver du chlore dans l'essence d'anis, ce gaz est rapidement absorbé; il se dégage beaucoup de chaleur et d'abondantes vapeurs d'acide chorhydrique. Si l'on analyse les produits de la réaction à différentes époques, on trouve qu'ils renferment d'autant plus de chlore que la matière a été plus longtemps soumise à l'action de ce gaz. Le produit trichloré $C^{20}H^{9}Cl^{3}O^{2}$ est incolore, possède une consistance sirupeuse à froid, et se décompose complétement par la distillation; si on le soumet à chaud à l'action du chlore, il donne des produits encore plus chlorés.

Voici les résultats obtenus par M. Cahours à l'analyse de ces produits :

	$C^{20}H^{9}Cl^{3}O^{2}$. Analyse.		Calcul.	$C^{20}H^{7,112}Cl^{4,112}O^{2}$. Analyse.	Calcul.
Carbone.	47,82	47,62	47,76	39,93	39,63
Hydrogène.	3,70	3,62	3,58	2,75	2,47
Chlore.	41,92	»	42,28	52,14	52,61
Oxygène	»	»	6,38	»	5,26
			100,00		100,00

Lorsqu'on verse peu à peu du brome sur l'essence d'anis, le mélange s'échauffe en dégageant beaucoup d'acide bromhydrique; il se prend en masse si l'on emploie un excès de brome et qu'on l'a-

[1] Hempel, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIX, 104.

ne au repos. On traite le produit à froid par un peu d'é-
fin d'enlever une certaine quantité d'une huile bromée, et
it cristalliser ensuite dans l'éther bouillant.

romanisal, $C^{20}H^{9}Br^{3}O^{2}$, s'obtient ainsi en cristaux assez vo-
ux qui possèdent beaucoup d'éclat; il est sans odeur, craque
dent, et ne se dissout pas dans l'eau. Il est fort peu soluble
'alcool. Une température un peu supérieure à 100° suffit pour
er; à la distillation, il se détruit d'une manière complète en
ppant de l'acide bromhydrique. Un excès de brome ne paraît
agir sur lui.

qu'on sature d'iode une solution concentrée et froide d'io-
de potassium, et qu'on y ajoute goutte à goutte de l'essence
ou de fenouil, il se produit un magma épais qui dépose, par
ion d'une grande quantité d'alcool, un corps pulvérulent,
nt entièrement blanc par les lavages. MM. Will et Rhodius[1]
trouvé :

Carbone. . .	77,9	78,0	77,68	77,20
Hydrogène. .	8,2	8,5	8,5	

chimistes traduisent les nombres précédents par la formule
O^{4}, qui me paraît inacceptable. Je crois que le corps est
que à l'anisoïne. Lorsqu'on le chauffe à 100°, pendant qu'on
passer du chlore, on obtient un produit renfermant :

	Produit de l'essence d'anis.	Produit de l'essence de fenouil.
Carbone . . .	52,7	51,5
Hydrogène. . .	4,7	4,8
Chlore.	31,9	32,7

s analyses paraissent avoir été faites sur une substance non
ogène.

Essence d'estragon[2]. Elle se compose en grande partie d'une
, isomère de l'essence d'anis concrète, et qui se comporte
me elle sous l'influence de l'acide nitrique, de l'acide sulfuri-
et des chlorures.

proportion de l'hydrogène carboné contenu dans l'essence
agon est très-faible : aussi l'essence brute bout seulement
200°, et ce point s'élève peu à peu à 206°, où il reste station-
e. Sa densité à l'état liquide est de 0,945 ; à l'état de vapeur elle
trouvée égale à 6,157 pour la température de 230° (Laurent).

[1] Will et Rhodius, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXV, 230.
[2] Laurent, *Revue scientif.*, X, 6 — Gerhardt, *loc. cit.*

Lorsqu'on fait passer du chlore dans l'essence d'estragon, il s dégage de la chaleur et des vapeurs acides, et l'on obtient un huile qui devient de plus en plus épaisse. Un de ces produit (*chlorure de draconyle*) ayant la consistance de la térébenthine donné à l'analyse des résultats qui semblent conduire aux rapport $C^{20}H^{10}Cl^2O^2, Cl^2$.

	Laurent.	Calcul.
Carbone. . .	39,90	41,7
Hydrogène. .	3,50	3,4
Chlore. . . .	»	49,2

Traitée par la potasse alcoolique, cette matière a donné une huile épaisse (*chlorodraconyle*) contenant 42,5 carbone et 3,4 hydrogène. Est-ce le corps précédent moins les éléments de l'acide chlorhydrique ? Il faudrait des expériences nouvelles pour éclaircir ce point.

γ. Essence de fenouil amer[1]. Cette essence se compose de deux principes huileux, dont l'un, le moins volatil, peut s'obtenir assez facilement à l'état de pureté à l'aide de la distillation.

C'est une huile ayant la même composition que l'essence d'anis concrète, mais qui est encore liquide à la température de — 10°. Sa densité est un peu moindre que celle de l'eau. Elle entre en ébullition vers 225°.

Traitée par l'acide nitrique, elle donne les mêmes produits que l'essence d'anis concrète. Avec le brome, elle a donné un produit liquide et visqueux, difficile à purifier.

La partie la plus volatile de l'essence de fenouil amer paraît avoir la composition de l'essence de térébenthine. Elle bout vers 190°. Lorsqu'on y fait arriver un courant de bioxyde d'azote elle s'épaissit, se trouble, et l'alcool de 0,80 y détermine la précipitation d'une matière blanche, soyeuse, qu'on purifie par des lavages réitérés à l'aide de ce véhicule. Cette matière est solide, blanche, cristallisée en fines aiguilles. Elle s'altère à 100°, jaunit, et se détruit complétement à une température plus élevée. Elle est à peine soluble dans l'alcool de 0,80, un peu plus soluble dans l'alcool absolu, plus soluble encore dans l'éther, soluble dans une solution concentrée de potasse caustique; les acides la précipitent de cette dernière dissolution.

[1] CAHOURS, *loc. cit.*

renferme : $3\,C^{20}H^{16}$, $8\,NO^{2}$.

	Cahours.		Calcul.
Carbone. . . .	55,32	55,49	55,55
Hydrogène. . .	7,35	7,46	7,40
Azote.	17,19	»	17,28
Oxygène. . . .	»	»	19,77
			100,00

i quelques réactions[1] de cette substance :

uffée dans un tube avec de la soude, elle dégage de l'am-
que, une huile ayant l'odeur du pétrole, et un gaz irritant
x.

tée à froid par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis par un
elle donne un précipité explosionnant légèrement par la
r; la liqueur filtrée précipite abondamment en bleu les sels
es. Bouillie avec du sulfhydrate d'ammoniaque, elle se
t en donnant une liqueur brune, avec dépôt de soufre; en
temps il se dégage une forte odeur d'essence d'amandes
s.

n'est que très-peu attaquée par l'ébullition avec de l'hypo-
de soude.

nisoïne[2]. Lorsqu'on verse du bichlorure d'étain sur l'essence
ou d'estragon, elle s'épaissit immédiatement, et fournit une
poisseuse et rouge dans laquelle on aperçoit quelques ai-
cristallines. Cette combinaison se détruit par l'eau, l'alcool,
et l'esprit de bois. On la délaye dans l'eau, qui en précipite
ne qu'on dissout ensuite dans l'éther bouillant.

eut aussi obtenir l'anisoïne au moyen du protochlorure d'an-
. A cet effet, on dissout ce chlorure dans l'essence, en chauf-
it qu'elle en prend, en se colorant en rouge. Ensuite on fait
la masse pendant quelques minutes avec beaucoup d'eau;
ient ainsi tout à fait blanche, et se dépose au fond du ballon.
eille ce dépôt sur un filtre, et, après l'avoir bien lavé, on l'ex-
ntre des doubles de papier joseph ; il présente alors l'aspect
nasse jaunâtre qui se laisse tirer en fils. On la délaye dans
n d'éther, et l'on précipite la solution filtrée par de l'alcool

[1] Expériences faites dans mon laboratoire.
[2] Laurent, *loc. cit.* — Gerhardt, *loc. cit.*

Le même corps se produit si l'on agite l'essence d'anis ou sence d'estragon avec de petites quantités d'acide sulfuriq qu'on décompose la masse par l'eau. Mais l'emploi du bichl d'étain est préférable.

Si l'on emploie de l'acide sulfurique en grand excès, il se duit un acide conjugué (*acide sulfodraconique* de M. Laurent se dissout dans l'eau, en même temps qu'une portion d'essenc ou moins altérée vient surnager.

Obtenue d'une manière ou de l'autre, l'anisoïne se présen la forme d'une substance solide parfaitement blanche, ind fusible à une température supérieure à 100°, plus pesante que insoluble dans ce liquide, à peine soluble dans l'alcool, m chaud, plus soluble dans l'éther et dans les huiles essent Par l'évaporation spontanée, la dissolution éthérée l'aban sous forme d'aiguilles ou de mamelons cristallins, telleme croscopiques d'ailleurs qu'on n'en reconnaît la texture qu'à de la loupe. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la dissolution éth l'anisoïne se précipite sous la forme d'un magma blanc et g neux.

Quand on la distille, elle se volatilise en partie, tandis q autre portion passe à l'état d'une huile isomère.

Chauffée fortement au contact de l'air, elle s'enflamme et à la manière des résines, en répandant une odeur aromatiqu

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une leur rouge ; l'eau la précipite de cette dissolution.

Une solution bouillante de potasse caustique ne l'attaque pa

1. Quand on fait fondre du chlorure de zinc et qu'on y tomber goutte à goutte de l'essence d'anis concrète ou de l'es d'estragon, il passe une huile *a* dont l'odeur et les propriété les mêmes, quelle que soit celle de ces deux essences qu'on a ployée. Souvent cette huile laisse déposer des cristaux *b*, v sans décomposition et infusibles au bain-marie.

L'huile et les cristaux présentent la même composition C

	Gerhardt.				
	a	*a*	*b*	*b*	Calcul.
Carbone. . . .	80,6	80,5	80,5	80,4	81,0
Hydrogène. . .	8,3	8,3	8,2	8,1	8,1
Oxygène. . . .	»	»	»	»	10,9
					100,0

La densité de la vapeur de l'huile a été trouvée par expérience égale à 5,35, c'est-à-dire la même que celle de l'essence d'anis concrète.

L'huile se dissout aisément dans l'acide sulfurique concentré en se colorant en rouge cramoisi très-beau; l'eau fait disparaître cette teinte, et dissout complétement le produit, sans qu'il se sépare rien de solide; le plus souvent la solution est laiteuse.

Si on la sature par du carbonate de baryte, on obtient un sel gommeux. La solution de ce sel colore en violet foncé les persels de fer; les acides et les alcalis font disparaître cette teinte (Gerhardt).

Le *sulfodraconate de baryte*, obtenu par M. Laurent avec l'essence d'estragon, semble être le même sel; celui-ci paraît aussi constituer le composé qui se produit en petite quantité, selon M. Cahours, quand on traite l'essence d'anis concrète avec un excès d'acide sulfurique, et qu'on sature par le carbonate de baryte.

Dérivés ammoniacaux de l'hydrure d'anisyle.

§ 1642. *Hydrure d'azoanisyle*[1], ou anishydramide, $C^{16}H^{24}N^2O^6$. — L'ammoniaque exerce sur l'hydrure d'anisyle une action analogue à celle qu'elle détermine avec l'hydrure de benzoïle et l'hydrure de salicyle :

$$\underset{\text{Hydr. d'anisyle.}}{3\ C^{16}H^8O^4} + 2\ NH^3 = 6\ HO + \underset{\text{Hydr. d'azoanisyle.}}{C^{16}H^{24}N^2O^6}.$$

Lorsqu'on abandonne dans un flacon bouché 1 vol. d'hydrure d'anisyle et 4 ou 5 vol. d'une dissolution d'ammoniaque, il se produit peu à peu des cristaux brillants, formés de prismes durs, fusibles, insolubles dans l'eau, solubles à chaud dans l'alcool et l'éther.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'hydrure d'azoanisyle à l'aide d'une chaleur très-douce, et l'abandonne par le refroidissement.

§ 1642[a]. *Anisine*[2], $C^{16}H^{24}N^2O^6$. — Lorsqu'on maintient l'hydrure d'azoanisyle, pendant deux heures, à une température de 165 ou 170°, il fond et se convertit en un alcali isomère. On dissout le produit dans l'alcool bouillant, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à

[1] Cahours (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.* [3] XIV, 487.
[2] Bertagnini (1853), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVIII, 128.

la liqueur; il se dépose ainsi, par le refroidissement, une masse de cristaux confus qu'on décompose par la potasse ou l'ammoniaque, après en avoir séparé l'eau-mère.

L'amisine cristallise en prismes incolores, à peine solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool, et peu solubles dans l'éther. Sa solution présente une forte réaction alcaline, et une saveur amère.

Elle donne avec les acides des sels cristallisables.

Le *chlorhydrate*, $C^{48}H^{24}N^2O^6,HCl + 2\,{}^1/_2$ aq., cristallise en aiguilles incolores, très-brillantes, peu solubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool. Desséché à la température ordinaire, il renferme 2 $^1/_2$ at. d'eau qu'il perd à 100°.

Le *chloroplatinate*, $C^{48}H^{24}N^2O^6,HCl,PtCl^2$, forme des paillettes brillantes de couleur orangée, et peu solubles dans l'alcool.

Dérivés sulfurés de l'hydrure d'anisyle.

§ 1643. *Hydrure de sulfanisyle*[1], ou thianisiol, $C^{16}H^8O^2S^2$. — Poudre farineuse, entièrement blanche qu'on obtient par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'hydrure d'azoanisyle.

Dérivés sulfureux de l'hydrure d'anisyle.

§ 1644. Les bisulfites alcalins se combinent aisément avec l'hydrure d'anisyle[2].

Sulfite d'anisyl-ammonium. — Lorsqu'on agite l'hydrure d'anisyle avec du bisulfite d'ammoniaque, le mélange s'échauffe, et l'on obtient un produit cristallin, fort soluble dans l'eau, peu soluble dans la solution des bisulfites.

Sulfite d'anisyl-potassium. — On l'obtient avec le bisulfite de potasse sous la forme d'une substance solide qu'on fait cristalliser dans l'alcool faible; il est fort soluble dans l'eau pure, moins soluble dans l'eau chargée de bisulfite; il peut être longtemps exposé à l'air, sans s'altérer sensiblement. Il se décompose aisément, par l'ébullition, en sulfite et en hydrure d'anisyle.

Sulfite d'anisyl-sodium, $C^{16}H^7NaO^4,S^2O^4 + 2$ aq. — Lorsqu'on agite l'hydrure d'anisyle avec une solution de bisulfite de soude, il

[1] Cahours (1847), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXV, 458.
[2] Bertagnini (1853), *Ann. der Chem. u. Pharm*, LXXXV, 268.

roduit une masse butyreuse qui finit par devenir cristalline. échée et recristallisée dans l'alcool bouillant, cette subs- e s'obtient sous la forme de paillettes incolores, très-bril- es; il est difficile, d'ailleurs, de l'avoir parfaitement pure, e qu'elle s'altère toujours un peu par la cristallisation.

e sulfite d'anisyl-sodium est soluble dans l'eau froide; la solu- portée à l'ébullition met en liberté de l'hydrure d'anisyle. Les les et les alcalis le décomposent promptement. Il est presque luble dans une solution froide et concentrée de bisulfite de de; on peut le faire recristalliser en le dissolvant à chaud s l'eau contenant une certaine quantité de ce sel.

L'ammoniaque le dissout, en produisant des gouttes oléagi- nes qui se prennent au bout de quelque temps en cristaux d'hy- ne d'azoanisyle.

L'iode et le brome le décomposent promptement. Lorsqu'on y agir un excès de brome, on obtient des aiguilles incolores, fu- les dans l'eau bouillante et donnant avec le bisulfite de soude combinaison cristalline.

ACIDE ANISIQUE.

Syn. : acide draconique.

Composition : $C^{16}H^8O^6 = C^{16}H^7O^5,HO$.

§ 1645. Cet acide[1] se produit par l'oxydation des essences d'a- s, de fenouil et d'estragon.

M. Cahours le prépare en faisant bouillir l'essence d'anis avec l'acide nitrique de 23 à 24 degrés; il se produit une matière une résinoïde (*nitraniside*), et de l'acide anisique qui se dépose r le refroidissement à l'état cristallisé. On lave ce produit à l'eau illée, on le dissout dans l'ammoniaque et l'on fait cristal- r à plusieurs reprises l'anisate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il soit plus coloré; en décomposant ce sel par l'acétate de plomb, obtient un sel peu soluble qui, lavé, puis décomposé par l'hy- rogène sulfuré, donne de l'acide anisique pur. On peut enfin achever la purification en le sublimant.

Voici comment M. Laurent prescrit d'opérer pour le préparer

[1] CAHOURS (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] II, 287. — LAURENT, *Revue scien.* X, 5 et 302. — GERHARDT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] VII, 292.

au moyen de l'essence d'estragon. On verse dans une grande cornue une partie d'essence et une petite quantité d'eau, on chauffe et l'on ajoute, par portions successives, environ 3 p. d'acide nitrique ordinaire. L'essence devient de plus en plus épaisse, et finit par être convertie en une masse brune résineuse légèrement cristalline. Après avoir lavé celle-ci, on la traite à l'ébullition par de l'ammoniaque étendue d'eau, qui ne laisse à l'état insoluble qu'une petite quantité d'une matière brune. Ensuite on évapore la dissolution ammoniacale jusqu'à consistance sirupeuse, de manière à chasser l'excès d'ammoniaque, ainsi que l'ammoniaque qui maintenait la matière brune en dissolution. (Il faut avoir soin de ne pas évaporer trop, pour ne pas décomposer les sels ammoniacaux de l'acide anisique et de l'acide nitranisique.) On reprend par l'eau le mélange sirupeux, on porte à l'ébullition, on sépare par le filtre une nouvelle quantité de matière brune, et l'on complète la purification par le charbon animal. La solution étant concentrée par l'évaporation dépose d'abord de l'anisate d'ammoniaque en tables rhomboïdales; le nitranisate reste dans les eaux-mères. On purifie l'anisate d'ammoniaque par une ou deux cristallisations dans l'alcool, puis on le dissout dans un mélange bouillant d'alcool et d'eau, et, pendant qu'il est encore chaud, on y verse de l'acide nitrique. Par le refroidissement, il se dépose alors des aiguilles d'acide anisique. On les fait recristalliser dans l'alcool bouillant.

Cet acide cristallise en prismes incolores, sans odeur, longs souvent de quelques centimètres, parfaitement nets et brillants. Ce sont des prismes monocliniques dont les angles (∞ P : ∞ P) sont de 114° et 66°; les arêtes aiguës sont ordinairement tronquées; la base est remplacée par deux facettes principales et trois autres très-petites.

Sa saveur n'est presque pas sensible. A peine soluble dans l'eau froide, il se dissout en assez grande quantité dans ce liquide à la la température de l'ébullition. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Ces dissolutions rougissent le tournesol.

Il fond à 175° et se prend, par le refroidissement, en une masse aciculaire. A une température plus élevée, il se sublime en donnant de jolies aiguilles blanches, et peut distiller entièrement sans s'altérer.

Distillé sur de la baryte caustique, il se dédouble en acide carbonique et en phénate de méthyle (anisol, § 1381).

$$C^{16}H^{8}O^{6} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

Ac. anisique. Phénate de méthyle.

L'acide nitrique concentré et bouillant le transforme en acide nitranisique. L'acide nitrique fumant le transforme, suivant la durée de la réaction et la proportion des matières réagissantes, en phénate de méthyle binitré ou trinitré; outre ces deux substances il se produit souvent, en quantité abondante, de l'acide chrysanisique, isomère du phénate de méthyle trinitré. Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré le convertit en phénate de méthyle trinitré.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement en le transformant en acide chloranisique et en acide bromanisique.

Le perchlorure de phosphore l'attaque avec énergie, en produisant du chlorure d'anisyle, de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore.

Dérivés métalliques de l'acide anisique. Anisates.

§ 1646. L'acide anisique est monobasique; la composition des anisates neutres se représente par la formule générale.

$$C^{16}H^{7}MO^{6} = C^{16}H^{7}O^{5},MO.$$

Les sels alcalins et terreux sont solubles et cristallisables; ceux de plomb, de mercure et d'argent sont insolubles dans l'eau froide, mais se dissolvent en petite quantité dans l'eau bouillante.

L'*anisate d'ammoniaque*, $C^{16}H^{7}(NH^{4})O^{6}$, cristallise en magnifiques tables, appartenant au système rhombique, et souvent fort volumineuses. Les angles de la base sont de 84 et de 96°. Les arêtes des bases sont remplacées par des facettes qui sont inclinées l'une sur l'autre de 164°30′; les arêtes aiguës verticales sont ordinairement tronquées. Abandonné au contact de l'air, il perd son éclat et devient opaque.

L'*anisate de potasse* cristallise en tables rhomboïdales ou hexagonales.

L'*anisate de soude* cristallise en aiguilles.

L'*anisate de baryte* se dépose, par le refroidisement, d'abord en aiguilles, puis en paillettes rhomboïdales, lorsqu'on le prépare directement, à l'ébullition, avec l'acide anisique et la baryte. Lorsqu'on mélange du chlorure de baryum avec l'anisate d'ammoniaque, il ne se forme rien d'abord, mais, au bout de quelques minutes, on voit se déposer des paillettes rhomboïdales.

L'*anisate de strontiane* se dépose peu à peu en lamelles rectangulaires ou hexagonales très-brillantes, lorsqu'on mélange du chlorure de strontium avec de l'anisate d'ammoniaque.

L'*anisate de chaux* se précipite immédiatement par le mélange du chlorure de calcium avec l'anisate d'ammoniaque; si les solutions sont étendues, on obtient d'abord de fines aiguilles groupées, puis des lames rectangulaires.

L'*anisate de magnésie* paraît être un sel soluble; du moins, le sulfate de magnésie ne précipite pas l'anisate d'ammoniaque.

L'*anisate d'alumine* se dépose lentement en fines aiguilles, éclatantes, lorsqu'on mélange de l'alun, en solution étendue, avec de l'anisate d'ammoniaque.

L'*anisate de manganèse* se dépose peu à peu en petits cristaux par le mélange de l'anisate d'ammoniaque avec le sulfate de manganèse.

L'*anisate de fer* (ferricum) est un précipité jaune formé d'aiguilles microscopiques.

L'*anisate de cuivre* est un précipité blanc bleuâtre.

L'*anisate de zinc* est un précipité blanc.

L'*anisate de plomb*, $C^{16}H^{7}PbO^{6}$, est un précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante, et cristallisant en écailles brillantes.

L'*anisate mercurique* est un précipité blanc, cristallisant dans l'eau bouillante en aiguilles microscopiques. Le *sel mercureux* est un précipité blanc.

L'*anisate d'argent*, $C^{16}H^{7}AgO^{6}$, est un précipité blanc qui cristallise dans l'eau bouillante en fines aiguilles ou en écailles nacrées.

Dérivés méthyliques et éthyliques de l'acide anisique. Éthers anisiques.

§ 1647. Les éthers anisiques[1] présentent la composition des anisates métalliques, le métal de ces sels étant remplacé par son équivalent de méthyle ou d'éthyle.

Anisate de méthyle, ou éther méthyl-anisique, $C^{16}H^{7}(C^{2}H^{3})O^{6} = C^{18}H^{10}O^{6}$. — Lorsqu'on mêle 2 p. d'esprit de bois anhydre avec 1 p. d'acide anisique et 1 p. d'acide sulfurique concentré, il se développe une couleur rouge-carmin très-intense; si l'on soumet ce mé-

[1] CAHOURS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIV, 492.

lange à une distillation ménagée, il passe dans le récipient d'abord de l'esprit de bois, puis, bientôt après, une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter; c'est l'anisate de méthyle. On le lave au carbonate de soude, et on le fait cristalliser dans l'alcool ou l'éther.

Ainsi préparé, l'anisate de méthyle se présente sous la forme de larges écailles blanches et brillantes. Il fond entre 46 et 47°, et se prend par le refroidissement en une masse blanche cristalline. Il bout à une température élevée, et distille sans altération. L'eau ne le dissout pas, même à chaud; l'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion, surtout à chaud.

Son odeur suave et faible a de l'analogie avec celle de l'essence d'anis; sa saveur est chaude et brûlante.

Il ne se combine ni avec la potasse, ni avec la soude, comme le salicylate de méthyle; mais ces alcalis le décomposent à l'état concentré par l'ébullition, en produisant de l'hydrate de méthyle et de l'anisate alcalin.

L'ammoniaque paraît se comporter avec lui comme avec l'anisate d'éthyle.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur l'anisate de méthyle, en produisant du chloranisate ou du bromanisate de méthyle.

L'acide nitrique fumant l'attaque vivement, et produit du nitranisate de méthyle.

Anisate d'éthyle, ou éther anisique, $C^{16}H^{7}(C^{4}H^{5})O^{6} = C^{20}H^{12}O^{6}$. —Lorsqu'on dissout l'acide anisique dans l'alcool absolu, en ayant soin que ce liquide en soit presque saturé à la température de 50 à 60°, puisqu'on fait passer dans cette dissolution un courant d'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que le gaz cesse d'être absorbé, on obtient une liqueur fumante d'où l'eau précipite de l'acide anisique intact. Si l'on soumet, au contraire, à la distillation le produit précédent, il passe d'abord de l'éther chlorhydrique, puis de l'alcool, et, en dernier lieu, de l'anisate d'éthyle, sous la forme d'une huile pesante. On lave celle-ci avec une dissolution de carbonate de soude, et on la rectifie.

L'anisate d'éthyle se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur analogue à celle de l'essence d'anis. Sa saveur est chaude et aromatique. Il est plus pesant que l'eau. Il bout à la température de 250 à 255° environ. Il est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

Placé dans des flacons bien bouchés, il ne s'altère pas; dans des vases où l'air peut avoir accès, il s'acidifie à la longue.

La potasse bouillante le transforme aisément en alcool et en anisate alcalin.

Le chlore et le brome l'attaquent à la température ordinaire, en le transformant en chloranisate et en bromanisate d'éthyle cristallisés.

L'acide nitrique fumant le transforme en nitranisate d'éthyle.

L'ammoniaque liquide ne le dissout pas, et ne paraît d'abord lui faire éprouver aucune altération; mais, à la longue, l'éther finit par y disparaître en donnant un produit cristallisé qui est probablement l'anisamide.

Dérivés chlorés et bromés de l'acide anisique.

§ 1648. *Acide chloranisique* [1], ou chlorodraconésique, $C^{16}H^{7}ClO^{6}$. — On l'obtient en faisant passer du chlore sur l'acide anisique maintenu en fusion; on le purifie par des cristallisations dans l'alcool de 95 centièmes.

Il se présente sous la forme de fines aiguilles douées de beaucoup d'éclat. Il est presque insoluble dans l'eau, mais l'alcool et l'éther le dissolvent aisément, surtout à chaud.

Il fond à 176° environ, et se sublime sous la forme d'aiguilles à base rhombe dont les angles sont d'environ 138 et 42°. Il distille sans altération.

L'acide sulfurique concentré le dissout à l'aide d'une douce chaleur et l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme de fines aiguilles. L'eau ajoutée à cette dissolution le précipite entièrement.

L'action prolongée du chlore ne paraît pas l'altérer, même sous l'influence de la lumière solaire.

Les *sels d'ammoniaque, de potasse et de soude* sont solubles et cristallisables. Le chloranisate de potasse donne par la distillation sèche une huile qui est probablement le chloranisol (phénate de méthyle monochloré).

Les *sels de baryte, de strontiane et de chaux* sont des précipités cristallins, qu'on obtient par double décomposition avec des solutions médiocrement étendues.

[1] Laurent (1842), *Revue scientif.*, X, 15. — Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XIV, 497.

s *sels de plomb et d'argent* sont des précipités blancs.

649. Le *chloranisate de méthyle*[1] renferme $C^{16}H^{6}(C^{2}H^{3})ClO^{6}$. : dans un flacon de chlore sec, l'anisate de méthyle pro- le l'acide chlorhydrique et une combinaison cristallisée qui, l'influence de la potasse et de la chaleur, se convertit en es- le bois et en chloranisate de potasse.

chloranisate d'éthyle, $C^{16}H^{6}(C^{4}H^{5})ClO^{6}$, s'obtient, soit en st passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique dans olution alcoolique d'acide chloranisique, soit en versant de r anisique bien pur dans un flacon rempli de chlore sec. On rifie par la cristallisation dans l'alcool. Il se présente en aiguilles ches et brillantes.

1650. *Acide bromanisique*[2], ou bromodraconésique, $C^{16}H^{7}BrO^{6}$. e brome s'échauffe avec l'acide anisique en dégageant beaucoup de bromhydrique; on lave le produit à l'eau, et on le fait cris- er dans l'alcool bouillant.

acide bromanisique forme des aiguilles blanches et brillantes, ores, très-peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'éther ns l'alcool bouillants. Il entre en fusion à 205°, et se sublime en belles lames rectangulaires ou rhomboïdales, légèrement irisées. istillé sur de la chaux, il se dédouble en acide carbonique, et romanisol (phénate de méthyle monobromé) :

$$\underset{\text{Ac. bromanisiq.}}{C^{16}H^{7}BrO^{6}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Bromanisol.}}{C^{14}H^{7}BrO^{2}}.$$

es *sels d'ammoniaque, de potasse et de soude* sont fort solubles ristallisables. On obtient aussi le bromanisol par la distillation le du bromanisate de soude ou de potasse.

les *sels de baryte, de strontiane et de chaux* sont des précipités lancs qu'on obtient avec le bromanisate d'ammoniaque et les so- tions de baryte, de strontiane ou de chaux; si ces dernières sont ndues, il s'y dépose peu à peu des aiguilles.

Les *sels de plomb et d'argent* sont des précipités blancs.

§1651. Le *bromanisate de méthyle*[3], $C^{16}H^{6}(C^{2}H^{3})BrO^{6}$, s'obtient versant goutte à goutte du brome sur l'anisate de méthyle; la ière s'échauffe, entre en fusion en dégageant beaucoup d'acide

[1] Cahours (1845), *loc. cit.*
[2] Laurent (1845), *Revue scientif.*, X, 16. — Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] , 495.
[3] Cahours (1845), *loc. cit.*

bromhydrique, et donne par le refroidissement une masse jaune rougeâtre qu'on lave à l'eau, et qu'on purifie par des cristallisations dans l'alcool.

Un autre procédé consiste à faire bouillir une solution d'acide bromanisique dans l'esprit de bois anhydre avec une petite quantité d'acide sulfurique concentré ; on entretient l'ébullition au bain-marie pendant un quart d'heure environ ; en ajoutant au liquide deux ou trois fois son volume d'eau, on en précipite le bromanisate de méthyle, sous la forme d'abondants flocons, qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, après les avoir lavés à l'eau ammoniacale.

Le bromanisate de méthyle forme des prismes incolores et transparents. Il fond à une température peu élevée ; l'eau ne le dissout pas ; l'alcool et l'esprit de bois le dissolvent assez bien, surtout à chaud ; il se dissout moins facilement dans l'éther.

Bouilli avec une dissolution concentrée de potasse, il se décompose en régénérant de l'esprit de bois, et en donnant du bromanisate de potasse.

Le *bromanisate d'éthyle*, $C^{16}H^{6}(C^{4}H^{5})BrO^{6}$, peut s'obtenir en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une solution d'acide bromanisique dans l'alcool absolu. Après avoir lavé le produit à l'eau alcaline, on le fait cristalliser dans l'alcool.

Un autre moyen consiste à verser goutte à goutte du brome dans l'éther anisique pur et privé d'eau ; le liquide s'échauffe beaucoup, de l'acide bromhydrique se dégage en abondance, et bientôt la masse entière se solidifie.

L'éther bromanisique se présente sous la forme de longues aiguilles blanches et brillantes. Il fond à une température assez basse et se volatilise à une température plus élevée.

L'eau ne le dissout pas ; mais l'alcool et l'éther le dissolvent aisément, surtout à chaud.

La potasse le détruit à l'aide de la chaleur en régénérant de l'alcool et de l'acide bromanisique.

Un excès de brome ne paraît pas l'altérer.

Dérivés nitriques de l'acide anisique.

§ 165a. *Acide nitranisique*, ou nitrodracomisique[1], $C^{16}H^{7}(NO^{4})O^{6}$

[1] Cahours (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3 | II, 297. — Barreswil, *Répertoire*, X, 13.

Il se produit par l'action de l'acide nitrique concentré et ant sur l'acide anisique.

peut le préparer avec l'essence d'anis concrète, en la fai- bouillir avec l'acide nitrique à 36 degrés, et en prolongeant n jusqu'à ce que la matière huileuse qui prend d'abord nce ait entièrement disparu. L'eau détermine alors dans la ur acide la précipitation de flocons jaunâtres qui constituent e nitranisique impur. Pour le purifier, on le lave à l'eau dis-, on le dissout dans l'ammoniaque, et on fait cristalliser le ni- ate d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il soit à peine coloré. Le sel moniaque ainsi purifié étant dissous dans l'eau, puis décom- par l'acide nitrique ou chlorhydrique, laisse précipiter l'acide nisique, qu'on achève de purifier à l'aide de lavages à l'eau dis-

ns le traitement de l'essence d'estragon par l'acide nitrique 345), le nitranisate d'ammoniaque reste dans les eaux-mères la cristallisation de l'anisate; mais, comme il est fort diffi- le l'avoir entièrement pur par la cristallisation, il est pré- le de réunir toutes les eaux-mères ammoniacales, et de mettre ecipité bien lavé en ébullition avec l'acide nitrique, pendant demi-heure. La liqueur acide dépose alors, par le refroidisse-, des prismes courts d'acide nitranisique, qu'on lave à l'eau et fait redissoudre dans l'alcool bouillant.

acide nitranisique cristallise en petites aiguilles brillantes, lé- ment jaunâtres, sans odeur ni saveur. Il est fort peu soluble l'eau, même chaude. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément, out a chaud.

lfond vers 175 à 180°. Soumis à une distillation ménagée, il se lime en partie, tandis qu'une autre portion noircit et se décom- e. Chauffé brusquement, il se décompose subitement, avec dé- gement de lumière.

le chlore, le brome et l'acide nitrique concentré sont sans action lui. L'acide nitrique fumant le transforme, suivant la durée de réaction et les proportions du mélange, en phénate de méthyle itré et trinitré, ou en acide chrysanisique, isomère du phénate methyle trinitré. Un mélange d'acide sulfurique concentré et d'a- e nitrique fumant le convertit en phénate de méthyle trinitré.

Le perchlorure de phosphore attaque à chaud l'acide nitrani- ue en produisant du chlorure de nitranisyle.

§ 1053. Les *sels métalliques* de l'acide nitranisique se représentent par la formule générale $C^{16}H^{6}M(NO^{4})O^{6}$.

Le *nitranisate d'ammoniaque* cristallise en aiguilles fines groupées en sphères ; il est soluble dans l'eau et l'alcool.

Les *nitranisates de potasse et de soude* sont des sels fort solubles.

Le *nitranisate de baryte* s'obtient par le mélange du nitranisate d'ammoniaque avec le chlorure de baryum, sous la forme d'un précipité qui cristallise lentement en aiguilles ramifiées.

Le *nitranisate de strontiane* est un sel semblable au précédent.

Le *nitranisate de chaux* est un précipité grenu.

Le *nitranisate de magnésie* se dépose lentement sous la forme d'aiguilles radiées, lorsqu'on mélange le sulfate de magnésie avec le nitranisate d'ammoniaque.

Le *nitranisate de manganèse* se dépose en faisceaux d'aiguilles microscopiques.

Le *nitranisate de zinc* est un précipité blanc formé d'aiguilles.

Les *nitranisates de cobalt et de nickel* précipitent difficilement par le mélange des chlorures de ces métaux avec le nitranisate d'ammoniaque.

Le *nitranisate de cuivre* est un précipité blanc bleuâtre.

Le *nitranisate de plomb* est un précipité blanc.

Le *nitranisate de fer* s'obtient à l'état d'un précipité jaune volumineux, par le mélange du chlorure ferrique avec le nitranisate d'ammoniaque.

Le *nitranisate de mercure* est un précipité blanc, qui se produit, en petite quantité, par le mélange du nitranisate d'ammoniaque avec un sel mercurique.

Le *nitranisate d'argent*, $C^{16}H^{6}Ag(NO^{4})O^{6}$, est un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

§ 1054. Le *nitranisate de méthyle* contient $C^{16}H^{6}(CH^{3})(NO^{4})O^{6}$.

On le prépare, soit en distillant l'acide nitranisique par l'ébullition avec un mélange d'acide sulfurique à 66 degrés et d'esprit de bois anhydre, soit en dissolvant l'anisate de méthyle dans l'acide nitrique fumant, précipitant par l'eau le produit de la réaction, et le purifiant par des cristallisations répétées.

Le nitranisate de méthyle se présente sous la forme de larges

lames jaunâtres, présentant la plus exacte ressemblance avec l'éther nitranisique. Il fond vers 100°; à une température supérieure il se volatilise. L'eau ne le dissout pas; l'alcool et l'esprit de bois le dissolvent aisément à chaud; il se sépare presque entièrement de ces solvants par le refroidissement.

La potasse le décompose à l'aide de la chaleur en esprit de bois et en acide nitranisique.

Le *nitranisate d'éthyle*, ou éther nitranisique, renferme $C^{16}H^{6}(C^{4}H^{5})(NO^{4})O^{6}$. Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans de l'alcool absolu tenant en dissolution de l'acide nitranisique, le liquide s'échauffe et prend une teinte jaunâtre, tandis qu'il se dégage un mélange d'acide et d'éther chlorhydriques; on continue de faire passer le courant jusqu'à ce que le gaz cesse d'être absorbé, en ayant soin d'entretenir la température du liquide à 60 ou 70° environ. Si l'on ajoute alors de l'eau à la liqueur alcoolique, le nitranisate d'éthyle se précipite sous la forme de flocons épais, qu'on purifie par quelques cristallisations dans l'alcool, après les avoir lavés à l'eau ammoniacale.

On peut également obtenir l'éther nitranisique en traitant l'éther anisique par l'acide nitrique fumant. Si l'on mêle parties égales environ d'éther anisique et d'acide nitrique fumant, l'éther se dissout entièrement dans l'acide, avec dégagement de chaleur; l'eau sépare du mélange des flocons d'éther nitranisique, qu'on purifie comme précédemment.

L'éther nitranisique se présente sous la forme de larges tables très-éclatantes et d'une grande beauté. Il fond à la température de 98 à 100°. L'eau ne le dissout pas; à chaud, l'alcool en dissout d'assez grandes quantités, qui se déposent presque entièrement par le refroidissement.

La potasse, en dissolution alcoolique, le dédouble rapidement en alcool et en nitranisate de potasse.

L'acide sulfurique concentré le dissout, surtout à chaud; par le refroidissement, une partie de l'éther se sépare sous forme cristalline; l'eau ajoutée à la liqueur acide en sépare tout l'éther.

Le brome n'exerce aucune action sur l'éther nitranisique.

Chlorure d'anisyle.

Composition : $C^{16}H^{7}O^{4}Cl$.

§ 1655. Ce corps[1] se produit par la réaction du perchlorure de phosphore et de l'acide anisique.

C'est une huile incolore, bouillant à 262°, d'une odeur très-forte, d'une densité de 1,261 à 15°. Elle s'altère rapidement à l'air humide en se transformant en acide chlorhydrique et en acide anisique.

L'ammoniaque sèche s'échauffe fort avec elle, et la convertit en anisamide ou azoture d'anisyle et d'hydrogène.

L'alcool et l'esprit de bois l'attaquent également avec énergie, en produisant de l'anisate d'éthyle et de méthyle, avec dégagement d'acide chlorhydrique.

Dérivés nitriques du chlorure d'anisyle.

§ 1656. *Chlorure de nitranisyle.* — L'acide nitranisique est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore à l'aide de la chaleur; il se produit de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un liquide jaune foncé, bouillant à une température très-élevée. Ce dernier constitue probablement le chlorure de nitranisyle : en effet, il se décompose à l'air humide en acide chlorhydrique et en acide nitranisique, et il se transforme, au contact de l'alcool, en nitranisate d'éthyle (Cahours).

Bromure d'anisyle.

Composition : $C^{16}H^{7}O^{4}Br$.

§ 1657. Lorsqu'on fait arriver du brome privé d'eau sur l'hydrure d'anisyle, la matière s'échauffe; il se développe de l'acide bromhydrique, et le produit se prend en masse. On le lave rapidement avec de l'éther, pour enlever la matière huileuse, puis on le comprime entre des doubles de papier joseph. Il cristallise[2] dans l'éther en aiguilles blanches et soyeuses, volatiles sans décomposition. La potasse concentrée finit par le convertir en bromure et en anisate.

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 351.

[2] Cahours (1845), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIV, 486. — Il est possible que le bromure d'anisyle de M. Cahours soit plutôt l'hydrure de bromanisyle, son isomère.

Il faut, dans la préparation du bromure d'anisyle, éviter l'emploi d'un excès de brome, qui donnerait lieu à un produit encore plus bromé.

AZOTURES D'ANISYLE.

§ 1658. **Azoture d'anisyle et d'hydrogène**, ou anisamide, $C^{16}H^{9}NO^{4} = NH^{2}(C^{16}H^{7}O^{4})$. — Cette substance[1] se produit par la réaction du chlorure d'anisyle et de l'ammoniaque, et probablement aussi par celle de l'anisate d'éthyle et de l'ammoniaque.

Elle cristallise en beaux prismes par l'évaporation de sa solution alcoolique.

§ 1659. *Azoture d'anisyle, de phényle et d'hydrogène*, phényl-anisamide, ou anisanilide[2], $C^{28}H^{13}NO^{4} = NH(C^{16}H^{7}O^{4})(C^{12}H^{5})$. — Le chlorure d'anisyle et l'aniline réagissent avec beaucoup d'énergie : le produit est solide, et cristallise dans l'alcool en fines aiguilles qui se subliment à une douce chaleur.

VI.

GROUPE CINNAMIQUE.

§ 1660. Ce groupe se compose de plusieurs termes qui représentent les types métal, oxyde, chlorure, etc., dans lesquels l'hydrogène est remplacé par le radical *cinnamyle* $C^{18}H^{7}O^{2}$, savoir :

Hydrure de cinnamyde, ou essence de cannelle. . . . . $C^{18}H^{8}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{2} \\ H \end{matrix}\right\}$

Acide cinnamique anhydre, ou ox. de cinnamyle. . . . . $C^{36}H^{14}O^{6} = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{2}.O \\ C^{18}H^{7}O^{2}.O \end{matrix}\right\}$

Acide cinnamique hydraté, ou ox. de cinnam. et d'hydrogène. . . $C^{18}H^{8}O^{4} = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{2}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$

Chlorure de cinnamyle. . . . . $C^{18}H^{7}ClO^{2} = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{2} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Azoture de cinnamyle et d'hydrogène, ou cinnamide. . . . . $C^{18}H^{9}NO^{2} = N\left\{\begin{matrix} C^{18}H^{7}O^{2} \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Aux composés précédents nous rattacherons encore le *cinna-*

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 353.
[2] Cahours (1848), *loc. cit.*

mène et la *styrone*, deux substances qu'il faudra en détacher plus tard pour les placer dans des groupes distincts :

$$\text{Cinnamène. . . } C^{16}H^{8} = \left.\begin{matrix} C^{16}H^{7} \\ H \end{matrix}\right\}$$

$$\text{Styrone. . . . . } C^{18}H^{10}O^{2} = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{9}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$$

Le cinnamène est à l'acide cinnamique ce que la benzine (hydrure de phényle) est à l'acide benzoïque. La styrone représente l'alcool cinnamique, c'est-à-dire qu'elle est à l'acide cinnamique ce que l'alcool est à l'acide acétique.

Les composés cinnamiques offrent les relations les plus intimes avec les corps du groupe benzoïque : on peut toujours par un agent d'oxydation énergique transformer les composés cinnamiques en hydrure de benzoïle ou en acide benzoïque. Lorsqu'on chauffe l'acide cinnamique avec un excès d'hydrate de potasse, cet acide se dédouble, avec dégagement d'hydrogène, en acide acétique et en acide benzoïque.

CINNAMÈNE.

Syn. : cinnamol.

Composition : $C^{16}H^{8}$.

§ 1661. MM. Cahours et Gerhardt[1] préparent ce corps en soumettant à la distillation un mélange intime de 1 p. d'acide cinnamique et de 4 p. de baryte :

$$\underset{\text{Ac. cinnamiq.}}{C^{18}H^{8}O^{4}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Cinnamène.}}{C^{16}H^{8}}.$$

F. d'Arcet paraît aussi l'avoir obtenu en dirigeant la vapeur du camphre sur du fer rouge[2], et M. Mulder, en faisant passer l'essence de cannelle ou de cassia à travers un tube chauffé au rouge clair[3].

C'est un liquide incolore, d'une odeur aromatique qui ressemble beaucoup à celle de la benzine. Il entre en ébullition à 140°. Il ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel.

[1] GERHARDT et CAHOURS (1841), *Ann. de Chim et de Phys.*, [3] I, 96. — E. KOPP, *Compt. rend. des trav. de Chimie.*, 1846, p. 87.

[2] F. DARCET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVI, 119.

[3] MULDER, *Bullet. des scienc. phys. en Néerlande*, 1838, p. 72; et *Journ. f. prakt. Chem.*, XV, 307.

it insoluble dans l'eau, mais il se dissout parfaitement dans l'al-
, l'éther, les huiles essentielles et le sulfure de carbone.
a potasse est sans action sur lui. L'acide sulfurique fumant pa-
donner avec lui un acide conjugué.
ersé goutte à goutte dans l'acide nitrique fumant, il s'y dis-
t avec dégagement de vapeurs rouges; l'eau précipite de la
tion une résine jaune, qui, par une distillation ménagée, fournit
cristaux de nitrocinnamène. Si on le fait bouillir avec un excès
ide nitrique, il donne de l'acide benzoïque ou de l'acide nitro-
zoïque, suivant la concentration de l'acide nitrique.
istillé avec de l'acide chromique étendu, il donne des cristaux
ide benzoïque.
e chlore et le brome se combinent directement avec lui en don-
t du chlorure et du bromure de cinnamène.
a distillant aux quatre cinquièmes du cinnamène très-pur, et
issant refroidir le résidu dans la cornue, M. E. Kopp a eu oc-
n d'observer, dans deux expériences, que le liquide restant
devenu visqueux et de la consistance d'une huile épaisse; ce
uit, soumis à une nouvelle distillation, a donné du cinnamène
rement fluide. Cependant il ne s'est jamais complétement so-
é comme le styrol.

1662. *Styrol et métastyrol, isomères du cinnamène.* — Le
ux liquide renferme une huile essentielle, le styrol, qui présente
omposition et la plupart des caractères du cinnamène, mais
s'en distingue en ce qu'elle peut entièrement se solidifier par
aleur et produire ainsi un autre isomère, le *métastyrol* ou *dra-*
de.

. Styrol[1]. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à distiller le
ax avec de l'eau additionnée de carbonate de soude, afin de
nir l'acide cinnamique. 3 ½ kilogrammes de carbonate de
de suffisent pour le traitement de 10 kilogrammes de styrax. On
re dans un alambic de cuivre et l'on refroidit les vapeurs dans
serpentin; l'eau qui passe, est laiteuse, et le styrol vient sur-
ger. Les quantités d'huile qu'on obtient ainsi, varient suivant
ge du baume. Dans une opération, MM. Blyth et Hofmann ont

[1] Simon (1839), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 265. — Glénard et Bou-
ault, *Journ. de Pharm.*, [3] VI, 257. — Blyth et Hofmann, *Ann. der Chem. u.*
Pharm., LIII, 292.

obtenu environ 360 grammes d'huile avec 20 ½ kilogrammes baume liquide; dans une autre, 13 ½ kilogrammes de baume ont donné que 90 grammes. On dessèche l'huile sur du chlo de calcium, et on la soumet à la rectification. Cette der opération exige des précautions particulières : en effet, le liq développe déjà des vapeurs entre 100 et 120°, et à 145° l'éb tion est complète; il passe alors une huile limpide; le the mètre reste stationnaire pendant quelques temps, mais bient s'élève brusquement, et il faut se hâter de le retirer de la nue, car le résidu s'épaissit, et se prend par le refroidissem un verre transparent de métastyrol. La quantité de ce résidu varie; quelquefois elle s'élève à un tiers de l'huile employée.

Le styrol est une huile incolore très-mobile, douée d'une o aromatique très-persistante qui rappelle à la fois celle de la be et de la naphtaline. Il ne se solidifie pas encore à — 20°; il très-volatil, et produit sur le papier des taches grasses qui disp sent au bout de quelques instants. Il bout à 145°,75; sa de est de 0,924. Il est neutre, et se mélange en toutes proportions l'éther et l'alcool absolu; il dissout le soufre et le phosphore.

Il n'est attaqué que fort peu par l'acide nitrique ordinaire, à la température de l'ébullition. Ce n'est qu'après plusieurs o bations qu'il reste dans la cornue une huile pesante qui se con par le refroidissement en une masse résinoïde, renfermant de trocinnamène; la liqueur aqueuse surnageante dépose en temps une grande quantité de cristaux, composés, suivant la de la réaction, d'acide benzoïque ou d'acide nitrobenzoïque. certaines circonstances, on observe aussi la formation d'une ayant les caractères de l'hydrure de benzoïle.

Si l'on traite le styrol goutte à goutte par l'acide nitriq mant, le mélange se colore en rouge, et l'eau en précipite une sine composée en plus grande partie de nitrocinnamène.

Soumis à la distillation avec un mélange de bichromate de tasse, d'eau et d'acide sulfurique, le styrol finit par donner des taux d'acide benzoïque.

Avec l'acide sulfurique fumant, le styrol donne une masse n et résineuse, en même temps qu'un acide conjugué, dont le sel baryte n'est pas cristallisable.

Le chlore et le brome convertissent le styrol en chlorure et bromure de cinnamène

β. **Métastyrol**[1]. Sous l'influence d'une chaleur élevée, le styrol se convertit entièrement en une matière solide. Le contact de l'air est sans aucune influence dans cette métamorphose. Elle s'accomplit fort bien à 200°, dans un tube scellé à la lampe et maintenu dans un bain d'huile.

La substance qui se produit ainsi s'obtient également dans la distillation sèche du sang-dragon, lorsqu'on rectifie l'huile essentielle obtenue par une première distillation. En distillant jusqu'à 180° le produit brut de la décomposition du sang-dragon par la chaleur, on obtient un liquide qui contient du toluène et du styrol. Lorsqu'on a distillé le mélange de ces deux substances au-dessous de son point d'ébullition, et que par conséquent la plus grande partie du premier hydrogène carboné a passé, il reste dans la cornue un liquide visqueux, qui est le métastyrol, maintenu en dissolution par une petite quantité de styrol. Pour séparer ces deux corps, on verse le mélange dans l'alcool, qui dissout le toluène, tandis que le métastyrol, qui est insoluble dans ce véhicule, se précipite sous la forme d'une résine incolore et molle, comme la térébenthine; on le lave plusieurs fois avec de l'alcool, puis on le dessèche dans une étuve, à une température de 150°.

Le métastyrol est incolore, transparent et d'un fort pouvoir réfringent; mais il n'a ni odeur ni saveur. A la température ordinaire, il est dur, et peut se couper au couteau; mais la chaleur le ramollit, et alors on peut le tirer en longs fils. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool; l'éther le dissout en très-petite quantité, et le transforme par l'ébullition en une masse gélatineuse qui, desséchée au bain-marie, se présente sous la forme d'une matière blanche et spongieuse, présentant exactement la composition du styrol.

Quand on chauffe dans une petite cornue cette modification solide, elle redevient liquide, et donne à la distillation une huile incolore, composée de styrol pur. Cette identité a été constatée par l'action du brome, ainsi que par la formation nouvelle du métastyrol à 200° dans un tube scellé à la lampe.

Le brome et le chlore n'agissent que fort lentement sur le métastyrol; l'acide sulfurique concentré le charbonne; l'hydrate de potasse en fusion le transforme en styrol.

L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque que fort peu, même à

[1] Glenard et Boudault (1844), *loc. cit.*

chaud ; mais l'acide nitrique fumant le dissout aisément en développant des vapeurs rouges. Si l'acide a été employé en quantité suffisante, l'eau précipite de la solution un corps nitré, le nitro-métastyrol.

Dérivés chlorés du cinnamène.

§ 1663. *Chlorure de cinnamène*[1], $C^{16}H^{8}$, Cl^{2}. — Lorsqu'on fait agir le chlore sur le cinnamène ou sur le styrol, on obtient le chlorure de cinnamène sous la forme d'un liquide huileux.

La distillation décompose ce produit, en développant de l'acide chlorhydrique et en donnant un autre corps chloré huileux.

Suivant M. Laurent, on peut aussi obtenir par le chlore et le styrol un *trichlorure de cinnamène bichloré*, $C^{16}H^{6}Cl^{2}$, $3\,Cl^{2}$.

Le *cinnamène chloré*, $C^{16}H^{7}Cl$, s'obtient par le chlorure de cinnamène et la potasse alcoolique.

Dérivés bromés du cinnamène.

§ 1664. *Bromure de cinnamène*[2], $C^{16}H^{8}$, Br^{2}. — Par l'action du brome sur le cinnamène, on obtient des aiguilles qu'on purifie par la cristallisation dans l'éther.

Un excès de brome étant versé sur le styrol, la masse s'échauffe jusqu'à bouillir, en développant toujours de l'acide bromhydrique. En même temps il se forme une matière solide et cristalline, insoluble dans l'eau, fort soluble, au contraire, dans l'alcool et l'éther. Les solutions saturées à l'ébullition la déposent ordinairement sous la forme d'une huile qui reste longtemps liquide, et qui se concrète brusquement par l'agitation.

Le bromure de cinnamène possède une odeur particulière qui n'est pas désagréable, mais qui irrite peu à peu les yeux en provoquant le larmoiement. Il fond à 67° ; refroidi, il reste souvent liquide jusqu'à 30°, mais par la moindre agitation il se prend alors en une masse cristalline. Son point d'ébullition est supérieur à 200°. On peut le distiller presque complétement sans qu'il s'altère.

Une solution alcoolique de potasse le convertit en bromure de potassium et en un autre produit bromé.

[1] Blyth et Hofmann (1845), *loc. cit.* — Laurent, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXII, 790.
[2] Gerhardt et Cahours (1841), *loc. cit.* — Blyth et Hofmann, *loc. cit.* — E. Kopp, *loc. cit.*

Dérivés nitriques du cinnamène.

§ 1665. *Nitrocinnamène* [1], ou nitrostyrol, $C^{16}H^{7}(NO^{4})$. — Ce ps se produit par le cinnamène aussi bien que par le styrol, is il est assez difficile de se le procurer en quantité un peu no-le. On fait bouillir l'un ou l'autre de ces hydrocarbures avec de de nitrique concentré, jusqu'à ce qu'on ait obtenu un produit eux qui se concrète par le refroidissement; on lave ce pro-t à plusieurs reprises, puis on le fait de nouveau bouillir avec eau. Les vapeurs aqueuses entraînent ainsi une substance cris-ne qui n'est autre que le nitrocinnamène.

e corps cristallise dans l'alcool en gros prismes; il est surtout arquable par son odeur de cannelle qui excite le larmoiement, r l'action énergique qu'il exerce sur la peau, au contact de la-lle il finit par déterminer une forte vésication, très-doulou-ne.

§ 1666. *Nitro-métastyrol*, *isomère du nitrocinnamène*. Lors-n ajoute de l'eau au produit de l'action de l'acide nitrique nt sur le métastyrol, il se précipite une matière blanche millebottée, qui constitue le nitro-métastyrol (ou *nitrodraco-b*).

C'est une poudre amorphe, insoluble dans l'éther, l'alcool, l'eau, acides et la potasse. Quand on la chauffe légèrement, elle brûle e une légère explosion. Distillée avec de la chaux, elle déter-ne une réaction assez compliquée : il se sépare beaucoup de rbon, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque et il passe en petite quantité une huile brune, renfermant de l'a-ne.

L'acide nitrique concentré ne paraît pas l'attaquer, même par une ullition de plusieurs heures.

HYDRURE DE CINNAMYLE.

Composition : $C^{18}H^{8}O^{2},H$.

§ 1667. Ce corps [2] est contenu dans les essences de cannelle et

[1] SIMON (1839), *loc. cit.* — GLENARD et BOUDAULT, *loc. cit.* — BLYTH et HOFMANN, *loc. cit.*

[2] DUMAS et PELIGOT (1834), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVII, 305. — MULDER, *Ann. de Chim.*, III, 20. — BERTAGNINI, *Ann. der Chem. u. Pharm.* LXXXV, [illegible]

de cassia. Pour l'obtenir entièrement pur, MM. Dumas et Péligot mettent à profit la propriété qu'il possède de se concréter avec l'acide nitrique concentré; ils mélangent peu à peu l'essence de cannelle brute avec cet acide, et abandonnent la masse à l'abri de l'humidité; ils la laissent ensuite égoutter sur des papiers, afin d'en imbiber l'huile hydrocarbonée qui accompagne l'hydrure. Les cristaux décomposés par l'eau fournissent l'hydrure à l'état de pureté.

M. Bertagnini utilise, pour la préparation de l'hydrure de cinnamyle, la facilité avec laquelle ce corps forme avec le bisulfite de potasse une combinaison cristallisée, peu soluble dans l'alcool froid. On n'a qu'à agiter à froid l'essence de cannelle avec une solution de bisulfite de potasse, à dessécher le produit solide qu'on obtient ainsi, et à le laver, dans un appareil de déplacement, avec de l'alcool convenablement étendu; après avoir de nouveau desséché la combinaison, on la fait dissoudre, à une douce chaleur, dans l'acide sulfurique dilué. Il se dégage ainsi beaucoup d'acide sulfureux, et l'hydrure de cinnamyle vient se rendre à la surface de la liqueur, sous la forme d'une huile incolore. Ce procédé donne tout l'hydrure de cinnamyle, sans aucune perte; les eaux de lavage alcooliques renferment l'hydrocarbure qui accompagne l'hydrure dans l'essence de cannelle; pour l'extraction de cet hydrocarbure, on n'a qu'à en chasser l'alcool par la distillation au bain-marie.

L'hydrure de cinnamyle constitue une huile un peu plus dense que l'eau; il est incolore à l'état de pureté, mais il jaunit rapidement au contact de l'air en se résinifiant et en devenant acide; l'oxygène gazeux est rapidement absorbé par lui, surtout quand il est humide; il se produit alors de l'acide cinnamique.

Il absorbe beaucoup de gaz chlorhydrique (1 atome), en prenant une teinte verte, et en s'épaississant. L'acide sulfurique agit sur lui, même à froid, et le transforme en une matière résineuse. Il se prend entièrement en masse au contact de l'acide nitrique concentré, en donnant des cristaux de nitrate d'hydrure de cinnamyle (§ 1670).

Quand on le traite à chaud par l'acide nitrique, il développe beaucoup d'hydrure de benzoïle, et, si l'on épuise l'action, on trouve dans le résidu de l'acide benzoïque.

Une dissolution de potasse ou de baryte dissout l'hydrure de cinnamyle; celui-ci s'en sépare sans altération par l'acide sulfurique affaibli.

on fait fondre l'hydrure de cinnamyle avec de l'hydrate de
e, il se produit du cinnamate, avec dégagement d'hy-
ne :

$$C^{18}H^{8}O^{2} + KO, HO = C^{18}H^{7}KO^{4} + H^{2}.$$

Hydr. de cinnam. Cinn. de potas.

nmoniaque gazeuse le convertit en hydrure d'azocinnamyle
71).

bisulfites alcalins se combinent avec l'hydrure de cinnamyle
3).

illi avec une dissolution de chlorure de chaux, l'hydrure de
nyle produit du benzoate.

chlore agit d'abord en donnant un composé liquide, qui se
en masse par une dissolution concentrée de potasse ; cette
été disparaît à mesure que l'action du chlore se prolonge et
e forme un dérivé quadrichloré (§ 1669).

ydrure de cinnamyle est vivement attaqué par le perchlorure
osphore. Il se dégage du gaz chlorhydrique en abondance, et
ange prend bientôt un aspect visqueux. Si l'on distille ce der-
l ne passe qu'une très-faible quantité de liquide, et l'on ob-
eaucoup de charbon.

ind on abandonne de l'eau de cannelle à 0° avec de l'iode
l'iodure de potassium, il se produit, selon Apjohn [1], une com-
on cristallisable, renfermant $C^{16}H^{8}O^{2}$, $3I^{2}$, KI ; ce corps cris-
dans l'alcool et l'éther ; mais l'eau le décompose en mettant
ure de cinnamyle en liberté. Un excès d'iodure de potassium
he la décomposition de cette combinaison.

568. *Essence de cannelle ou de cassia* [2]. — On trouve dans le
erce deux sortes d'essence de cannelle. L'une, dite de Ceylan,
ent par la distillation de l'écorce du *Laurus Cinnamomum*
e l'eau ; l'autre, dite de Chine, ou essence de cassia, se pré-
par le même procédé avec l'écorce et les fleurs du *Laurus*
. Ces deux essences renferment les mêmes principes chimi-
toutefois l'essence de Ceylan, d'une odeur plus suave que
ce de Chine, est généralement plus estimée, et se paye plus

[1] JOHN, *Lond. and Edinb. Philos. Magaz.*, août 1838, p. 113. *Ann. der Chem.*
rm., XXVIII, 314. — OSWALD, *Arch. f. Pharm.*, [2] LXX, 149. *Pharm. Cen-*
, 1852, 924.

[2] BUCHET, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, VII, 163. — DUMAS et PÉLIGOT, *loc. cit.*
LDER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIV, 147.

La partie principale des essences de cannelle se compose d'hydrure de cinnamyle : on peut s'en assurer à l'aide d'un bisulfite alcalin ou de l'acide nitrique concentré, qui donnent avec cet hydrure des combinaisons cristallisables. On trouve, en outre, dans les essences de cannelle, un hydrocarbure[1] en très-petite quantité qui n'a pas encore été examiné, de l'acide cinnamique et des parties résineuses. Les vieilles essences déposent souvent des cristaux d'acide cinnamique.

La densité des essences de cannelle est d'environ 1,025 à 1,05. Leur point d'ébullition est à 220° ou 225°.

Les essences âgées sont plus ou moins colorées et chargées de résine. Suivant M. Mulder[1], il y aurait deux espèces de résines: l'une α soluble dans l'alcool froid, et fusible à 60°; l'autre β très-peu soluble dans l'alcool à froid, soluble à chaud, et fusible à 145°. L'analyse de ces résines a donné les résultats suivants :

	Résine α.		Résine β.	
Carbone...	78,4	78,1	83,3	83,6
Hydrogène.	6,4	6,6	6,0	6,1
Oxygène...	15,2	15,3	10,7	10,3
	100,0	100,0	100,0	100,0

§ 1669. MM. Rochleder et Hlasiwetz[2] ont examiné une matière cristalline qui s'était déposée dans l'essence de cassia, et à laquelle ces chimistes donnent le nom de *benzhydrol*. Cristallisée dans l'alcool absolu, cette matière se présentait en feuillets brillants, incolores, sans odeur, et très-fusibles; soumise à la distillation, elle se colorait en jaune, et donnait une huile qui se concrétait par le refroidissement en une masse cristalline.

Elle contenait :

	Rochl. et Hlasiwetz.		
Carbone. . .	75,35	75,00	75,24
Hydrogène. .	6,86	6,80	6,83

[1] Les proportions de cet hydrocarbure paraissent être variables. L'essence analysée par MM. Dumas et Péligot semble n'en avoir contenu que des traces, car elle a donné sensiblement la composition de l'hydrure de cinnamyle ; l'essence analysée par M. Mulder a donné bien plus d'hydrogène (7,2 au lieu de 6,0). Ce dernier chimiste la représente par les rapports $C^{20}H^{11}O^{2}$, évidemment inexacts. On peut, d'ailleurs, au moyen du bisulfite de potasse, démontrer que l'essence de cannelle n'est pas uniquement composée d'hydrure de cinnamyle.

[2] Rochleder et Hlasiwetz, *Berichte der Akad. d. Wissensch. zu Wien ; Math. Phys. Kl.*, juin 1850, p. 1. ; et *Journ. f. prakt. Chem.*, LI, 432.

MM. Rochleder et Hlasiwetz représentent ces résultats par la formule très-contestable $C^{28}H^{15}O^{5}$.

L'acide sulfurique concentré dissout le benzhydrol avec une teinte jaune; la solution est précipitée par l'eau.

L'acide nitrique dilué le convertit en une huile jaune. Si on le fait bouillir avec de l'acide nitrique concentré, il s'effectue une oxydation, et l'on obtient un acide cristallisable qui ressemble à l'acide nitrobenzoïque.

Lorsqu'on distille le benzhydrol avec une lessive de potasse, il passe une eau chargée d'une huile plus pesante que ce liquide et ayant l'odeur d'une émulsion d'amandes douces. Cette huile a donné à l'analyse :

	Rochl. et Hlas.		$C^{16}H^{8}O^{4}$.
Carbone. . . .	69,66	69,60	70,6
Hydrogène. . .	6,05	6,32	5,9

MM. Rochleder et Hlasiwetz déduisent de ces analyses la formule $C^{12}H^{22}O^{11}$, évidemment inadmissible pour une huile volatile.

Dérivés chlorés de l'hydrure de cinnamyle.

§ 1669[a]. *Hydrure de quadrichlorocinnamyle*[1], ou chlorocinnose, $C^{16}H^{4}Cl^{4}O^{2}$. — Lorsqu'on distille à plusieurs reprises l'hydrure de cinnamyle dans le chlore gazeux, on finit par obtenir de longues aiguilles blanches, tout à fait volatiles. Ces cristaux fondent à une douce chaleur, et se subliment sans s'altérer; ils se dissolvent dans l'alcool. L'acide sulfurique concentré et bouillant ne les altère pas. Ils peuvent être volatilisés dans un courant de gaz ammoniac sec sans subir de décomposition.

La formation de ce corps est précédée de celle de plusieurs substances liquides, dont l'une (*hydrure de chlorocinnamyle?*) se concrète avec une lessive de potasse.

Dérivés nitriques de l'hydrure de cinnamyle.

§ 1670. *Nitrate d'hydrure de cinnamyle*[2], $C^{18}H^{8}O^{2}$, NHO^{6}. — Ce composé se produit lorsqu'on met l'hydrure de cinnamyle en contact avec l'acide nitrique concentré. Il forme des prismes obliques

[1] Dumas et Péligot (1834), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVII, 316.

[2] Dumas et Péligot (1834), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVII, 322. — Mulder, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIV, 164.

rhomboïdaux, qui ont souvent deux ou trois pouces de long. Ces cristaux, ayant été égouttés, peuvent se conserver quelques heures; mais la moindre chaleur, l'humidité atmosphérique les détruisent bientôt. Traités par l'eau, ils laissent déposer de l'hydrure de cinnamyle pur; celui-ci, en effet, cristallise instantanément par l'acide nitrique et se prend en masse.

Lorsque l'on conserve le nitrate d'hydrure de cinnamyle dans des flacons mal bouchés, il donne, au bout de quelques jours, une liqueur rouge, qui exhale l'odeur caractéristique de l'hydrure de benzoïle. L'ammoniaque gazeuse donne naissance à du nitrate d'ammoniaque et à une résine rouge. L'acide sulfurique concentré le dissout; l'eau occasionne dans la solution un précipite d'acide cinnamique.

Dérivés ammoniacaux de l'hydrure de cinnamyle.

§ 1671. *Hydrure d'azocinnamyle*[1], ou cinnhydramide, $C^{54}H^{24}N^2$. — Lorsqu'on soumet l'hydrure de cinnamyle à l'action de l'ammoniaque sèche, il s'épaissit considérablement. En dissolvant le produit dans un mélange chaud d'alcool et d'éther, M. Laurent a obtenu, par le refroidissement, de belles aiguilles d'hydrure d'azocinnamyle :

$$\underset{\text{Hydr. de cinnamyle.}}{3\ C^{18}H^8O^2} + 2\ NH^3 = \underset{\text{Hydr. d'azocinn.}}{C^{54}H^{24}N^2} + 6\ HO.$$

Ce corps, purifié par une seconde cristallisation, est incolore, inodore, insoluble dans l'eau. Il cristallise en prismes droits à base rectangulaire; la base est remplacée par deux facettes triangulaires qui se coupent sous un angle très-obtus. Il est fusible, et, par le refroidissement, il se solidifie en une masse transparente comme la gomme, sans traces de cristallisation. Par la distillation, il se décompose en donnant une huile et une matière solide.

L'acide chlorhydrique bouillant ne le décompose pas; la potasse en dissolution dans l'alcool est aussi sans action sur lui. L'acide nitrique bouillant le décompose en donnant une matière fusible dans l'eau bouillante.

En soumettant l'huile de cannelle à l'action de l'ammoniaque sèche, MM. Dumas et Péligot ont obtenu un produit solide, cris-

[1] LAURENT (1842), *Revue scientif.*, X, 119.

tallisant dans l'alcool et l'éther en houppes soyeuses ; 100 p. d'huile ont absorbé 12,3 p. d'ammoniaque gazeuse. Ces chimistes supposent, d'après cette détermination, que leur produit renfermait $C^{18}H^{8}O^{2}$, NH^{3}, mais il est probable que c'était de l'hydrure d'azocinnamyle.

Dérivés sulfurés de l'hydrure de cinnamyle.

§ 1672. *Hydrure de sulfocinnamyle*[1], ou thiocinnol, $C^{18}H^{8}S^{2}$. — Lorsqu'on traite par le gaz sulfhydrique une solution ammoniacale d'hydrure d'azocinnamyle, on obtient du sulfhydrate d'ammoniaque, et une poudre farineuse d'hydrure de sulfocinnamyle :

$$\underset{\text{Hydr. d'azocinn.}}{C^{54}H^{24}N^{2}} + 6\,HS = \underset{\text{Hydr. de sulfocinn.}}{3\,C^{18}H^{8}S^{2}} + 2\,NH^{3}.$$

Dérivés sulfureux de l'hydrure de cinnamyle.

§ 1673. Les bisulfites alcalins se combinent aisément avec l'hydrure de cinnamyle[2].

Sulfite de cinnamyl-ammonium. — L'hydrure de cinnamyle pur se dissout en abondance dans le bisulfite d'ammoniaque, en produisant une liqueur oléagineuse, qui se prend, au bout de quelque temps, en une masse cristalline.

Lorsqu'on agite l'essence de cassia avec une solution concentrée de bisulfite d'ammoniaque, celle-ci prend l'aspect d'une émulsion ; il se développe de la chaleur, et l'on voit à la surface du liquide se séparer peu à peu des gouttes huileuses qui ne contiennent plus d'hydrure de cinnamyle; celui-ci reste en dissolution, et se sépare, par la concentration, sous la forme d'une combinaison cristallisée en paillettes brillantes.

Sulfite de cinnamyl-potassium. — Lorsqu'on agite l'essence de cannelle (de Ceylan ou de Chine) avec trois à quatre fois son volume d'une solution de bisulfite de potasse, le mélange s'échauffe, et il se produit une masse solide composée de petites écailles ; on en sépare l'eau-mère, on laisse sécher la matière solide sur un entonnoir, et, après l'avoir réduite en poudre, on la lave avec de l'alcool, pour enlever l'hydrocarbure dont elle est imprégnée; dissoute ensuite dans l'alcool bouillant, elle cristallise

[1] Cahours (1847), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXV, 458.
[2] Bertagnini (1853), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 271.

par le refroidissement en belles paillettes enchevêtrées, d'un éclat argentin.

Cette combinaison est presque sans odeur; elle ne s'altère pas sensiblement à l'air. Elle se dissout dans l'eau froide; la solution se décompose fort aisément par l'action de la chaleur ou des acides, en dégageant de l'acide sulfureux et en séparant des gouttes incolores d'hydrure de cinnamyle. Elle est presque insoluble dans les solutions concentrées des sulfites. Elle se dissout aisément dans l'alcool chaud, mais la solution se décompose en partie par une ébullition prolongée; elle est peu soluble dans l'alcool froid; elle est insoluble dans l'éther.

Chauffée dans un petit tube, elle dégage de l'eau, du gaz sulfureux, et de l'hydrure de cinnamyle, qui, au contact de l'air, se transforme en acide cinnamique.

Le brome et l'iode se dissolvent dans la solution aqueuse de la combinaison sans la colorer, en transformant l'acide sulfureux en acide sulfurique et en mettant en liberté l'hydrure de cinnamyle. Un excès de brome produit une substance solide, fusible dans l'eau chaude, et d'une légère odeur aromatique.

M. Bertagnini utilise les propriétés de la combinaison précédente pour préparer l'hydrure de cinnamyle à l'état de pureté.

Sulfite de cinnamyl-sodium. — Lorsqu'on mélange une solution de bisulfite de soude avec de l'essence de cannelle, la température s'élève, et il se produit aussitôt une matière cristalline et fibreuse, qui, abandonnée quelque temps à elle-même, redevient entièrement liquide; il se produit ainsi une huile qui ne se concrète plus ni par les bisulfites, ni par l'acide nitrique; le sulfite de cinnamyl-sodium paraît rester en dissolution. Du moins la liqueur donne, par l'évaporation spontanée, en même temps que des cristaux de sulfate de soude, des mamelons opaques et cristallins, solubles dans l'alcool bouillant; la solution dépose, par le refroidissement, des aiguilles longues et minces, groupées en sphères.

Acide cinnamique anhydre.

Syn. : cinnamate de cinnamyle, cinnamate cinnamique.

Composition : $C^{36}H^{14}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{3}, C^{18}H^{7}O^{3}$.

1674. On l'obtient[1] aisément par le même procédé que l'acide noïque anhydre, au moyen du cinnamate de soude bien desché et de l'oxychlorure de phosphore. 6 parties de cinnamate viennent le mieux pour 1 partie d'oxychlorure. On lavè le proit à l'eau froide et au carbonate de soude, on le laisse sécher, m le fait dissoudre dans l'alcool bouillant.

'ai également obtenu l'acide cinnamique anhydre en faisant gir le chlorure de cinnamyle sur l'oxalate neutre de potasse.

L'acide cinnamique anhydre se dépose, par le refroidissement la solution alcoolique, sous la forme d'une matière blanche et lline, composée d'aiguilles microscopiques. Il est insoluble l'alcool froid; ce liquide le dissout davantage par l'ébulli, toutefois en quantité encore assez faible. Il fond à 127 degrés; bouillante le rend acide.

1675. *Acide acéto-cinnamique anhydre,* acétate de cinnamyle nnamate d'acétyle[2]. — Le chlorure d'acétyle agit très-vive sur le cinnamate de soude, et le mélange s'échauffe consiblement; le produit sent très-fort l'acide acétique anhydre, et rait que la chaleur développée par la réaction détermine le oublement d'une partie du cinnamate d'acétyle ainsi obtenu. , du reste, un corps très-peu stable, car, lorsqu'on lave au onate de soude le produit de la réaction, il se dégage conellement de l'acide carbonique, et l'éther n'extrait de la masse se qu'une huile mélangée d'acide cinnamique. Cette huile resble entièrement au benzoate d'acétyle; elle est aussi plus pe que l'eau, et possède à peu près la même odeur; mais il ne pas été possible de l'obtenir assez pure pour l'analyser.

Acide benzo-cinnamique anhydre[3], benzoate de cinnamyle ou namate de benzoïle, $C^{32}H^{12}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3}, C^{18}H^{7}O^{3}$. — Ce corps se pare comme le cuminate de benzoïle. On emploie, à cet effet, rties de chlorure de benzoïle et 10 parties de cinnamate de soude

[1] Gerhardt (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVII, 285.
[2] Gerhardt (1852), *loc. cit.*
[3] Gerhardt (1852), *loc. cit.*

desséché. C'est une huile grasse, semblable au cuminate de l zoïle, d'une densité de 1,184 à 23 degrés. Elle s'acidifie aussi longue à l'état humide. Les alcalis la convertissent en un mél de cinnamate et de benzoate.

Lorsqu'on distille le cinnamate de benzoïle, il se décom entièrement. Il passe une huile jaune, ayant l'odeur du cinnam en même temps qu'une partie acide, soluble dans le carbona soude. L'huile jaune dépose peu à peu des cristaux d'acide benz anhydre.

Dérivés nitriques de l'acide cinnamique anhydre.

§ 1676. *Acide nitrocinnamique anhydre*[1], $C^{36}H^{12}(NO^4)^2O$ $C^{18}H^6(NO^4)O^3$, $C^{18}H^6(NO^4)O^3$. — Il se produit lorsqu'on tra nitrocinnamate de potasse par l'oxychlorure de phosphore; t fois la facilité avec laquelle il s'hydrate et sa faible solubilité l'éther s'opposent à ce qu'on l'obtienne à l'état de parfaite pu

L'acide nitrocinnamique anhydre est beaucoup plus fusible l'acide hydraté; placé dans l'eau bouillante il se ramollit transforme en une masse jaunâtre d'aspect résineux qui se modeler entre les doigts. L'alcool le transforme très-facileme nitrocinnamate d'éthyle. L'ammoniaque aqueuse le convertit ment en nitrocinnamate d'ammoniaque et en azoture de nitro namyle et d'hydrogène (nitrocinnamide).

ACIDE CINNAMIQUE.

Composition : $C^{18}H^8O^4 = C^{18}H^7O^3, HO$.

§ 1677. Cet acide[2] est contenu à l'état libre dans différents mes, tels que le styrax liquide, le baume de Tolu, le baum Pérou. Les vieilles essences de cannelle déposent souvent des taux prismatiques d'un grand volume qui se composent aus cide cinnamique.

Il se produit dans différentes réactions chimiques, notam

[1] CHIOZZA (1853), *Ann. de Chim. et de Phys.* [3] XXXIX, 213.

[2] DUMAS et PÉLIGOT (1834), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVII, 311. — E. Sm der Chem. u Pharm., XXXI, 265. — STENHOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm* 1; LVII, 79. — HERZOG, *Archiv d. Pharm.*, XVII, 72; XX, 159. — E. KOPP, rend. des trav. de Chim., 1847, p. 198; 1849, p. 146; 1850, p. 140. *Compt. r* l'Acad., XXI, 1376; XXIV, 614.

ıydation de l'hydrure de cinnamyle (essence de cannelle), l'action des alcalis sur la styracine.

:yrax liquide est fort avantageux pour la préparation de l'acide ıique. On commence par le distiller avec 5 à 6 fois son poids dans un alambic en cuivre, afin d'en expulser le styrol, qui lors se condenser avec l'eau dans le réfrigérant. Il n'est pas ɡeux de distiller avec de l'eau contenant du carbonate de . car la masse monterait trop facilement et pourrait déborder. du de la distillation est ensuite traité à l'ébullition, et à plu- reprises, par une solution faible de carbonate de soude, qui l'acide cinnamique libre. On remarque finalement, surtout en t la masse se refroidir très-lentement, que la matière résinoïde t de plus en plus spongieuse, et retient dans ses interstices ɔstance huileuse, jaunâtre, assez visqueuse; c'est la styracine ɔeut extraire à part. On réduit par l'évaporation les liquides , renfermant le cinnamate de soude et le petit excès de ate, ainsi qu'un peu de résinate, et on les décompose par un l'acide chlorhydrique bouillant. La majeure partie de l'acide ique encore impur se dépose dans la liqueur concentrée forme d'une huile brune, pesante, qui se solidifie par le issement; en même temps le liquide aqueux se remplit de ı d'acide cinnamique. On enlève la matière résineuse, on e très-fortement les cristaux après les avoir lavés avec un eau froide, et on les distille avec précaution dans une en verre. Les premiers produits de la distillation sont de cinnamique à peu près pur; les derniers produits sont ; d'huiles empyreumatiques; cependant, en dissolvant cet npur dans de l'eau distillée bouillante et en filtrant à travers : Plantamour, on sépare l'huile qui reste sur le filtre, et la filtrée se remplit alors de cristaux d'acide cinnamique :ment purs.

ɔeut également, pour l'extraction de l'acide cinnamique, le baume de Tolu, à plusieurs reprises, par une solution nte de carbonate de soude, de plus en plus étendue. On : fortement les solutions alcalines, et on les décompose ntes par l'acide chlorhydrique. La majeure partie de l'acide ique fond en une résine brune; une petite quantité reste tion dans l'eau-mère, et y cristallise par le refroidissement. ıprime fortement et on la dissout, ainsi que l'acide fondu

et pulvérisé, dans de l'ammoniaque caustique, étendue de deux fois son volume d'eau et chauffée à 80°. La majeure partie de la résine reste sans se dissoudre. On filtre, on traite le résidu par de l'eau bouillante, et l'on concentre de nouveau les solutions encore très-foncées de cinnamate d'ammoniaque; on les décompose bouillantes par l'acide chlorhydrique. On obtient de nouveau une partie notable de l'acide à l'état fondu et le reste en paillettes cristallines. On exprime ces dernières, et on les lave, ainsi que l'acide fondu, avec un peu d'eau froide. On réunit enfin tout l'acide dans une capsule en porcelaine, qu'on recouvre exactement d'une feuille de papier, et l'on chauffe graduellement jusqu'à ce que toute l'eau se soit dégagée. La quantité d'acide qui se volatilise dans ces circonstances, est insignifiante, même si l'on chauffe la capsule jusqu'à 200°. L'acide fondu est ensuite concassé et soumis à la distillation dans une cornue : on obtient ainsi une huile limpide qui se concrète par le refroidissement; c'est l'acide cinnamique parfaitement pur. Vers la fin de l'opération, lorsqu'on voit des vapeurs jaunâtres s'élever dans la cornue, on change de récipient; il convient d'incliner fortement la cornue et de la chauffer même à la partie supérieure, les vapeurs étant très-lourdes et se condensant avec une extrême facilité. L'acide qui passe est jaunâtre, et souillé de produits huileux provenant de la décomposition de la résine. On le purifie, comme précédemment, par la cristallisation dans l'eau bouillante.

Le résidu résineux du baume de Tolu peut servir à préparer du toluène (§ 1811).

§ 1678. L'acide cinnamique cristallise en prismes ou en lames incolores, souvent assez volumineuses [1]. Les cristaux appartiennent au système monoclinique; combinaison ordinaire, ∞ P. [∞ P ∞]. [P∞]. Valeur des axes, $a : b : c :: 1 : 2,7220 : 3,1686$; inclinaison de la diagonale oblique b sur la diagonale droite $c = 82°58'$. Inclinaison des faces ∞ P : ∞ P dans le plan de la diagonale oblique et de l'axe principal $= 99°6'$; [P ∞] : [P ∞] $= 145°13'$. Clivage parfait parallèlement à [∞ P ∞]. La pesanteur spécifique des cristaux est égale à 1,195.

Il fond à 129°, et bout à 293° en distillant sans aucune altération. Il est fort peu soluble dans l'eau froide et moins soluble dans ce liquide que l'acide benzoïque; l'alcool le dissout fort bien.

[1] SCHABUS, *Sitzungsb. der Acad. der Wissensch. zu Wien*, juillet 1850, p. 206. — Voy. aussi : G. ROSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 270 et 274.

L'acide nitrique concentré convertit l'acide cinnamique en acide nitrocinnamique, si l'on a soin d'éviter l'échauffement du mélange; autrement il se développe des vapeurs nitreuses, et l'on obtient de l'hydrure de benzoïle, et, en épuisant l'action, de l'acide benzoïque ou nitrobenzoïque[1].

L'acide sulfurique fumant le convertit en acide sulfocinnamique.

Distillé avec un excès de baryte caustique ou de chaux, l'acide cinnamique se métamorphose en cinnamène (§ 1661).

Fondu avec un excès d'hydrate de potasse, l'acide cinnamique produit un abondant dégagement d'hydrogène, et se dédouble en acide acétique et en acide benzoïque[2]; il se produit en même temps un peu d'acide salicylique, mais cet acide provient de l'action secondaire de la potasse sur l'acide benzoïque :

$$\underset{\text{Ac. cinnamiq.}}{C^{18}H^8O^4} + 2\,(KO, HO) = \underset{\text{Acétate de pot.}}{C^4H^3KO^4} + \underset{\text{Benz. de pot.}}{C^{14}H^5KO^4} + H^2.$$

Chauffé avec du peroxyde puce de plomb, l'acide cinnamique développe une odeur d'amandes amères, et donne du benzoate de plomb.

Distillé avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il donne de l'hydrure de benzoïle.

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de cinnamyle :

$$\underset{\text{Ac. cinnamiq.}}{C^{18}H^8O^4} + PCl^5 = \underset{\text{Chlor. de cinnamyle.}}{C^{18}H^7ClO^2} + PCl^3O^2 + HCl.$$

Lorsqu'on distille l'acide cinnamique avec une solution aqueuse de chlorure de chaux, il se produit une effervescence très-vive et on recueille une huile chlorée; celle-ci se forme aussi par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur l'acide cinnamique. Elle se produit également quand on fait passer du chlore dans une solution aqueuse et bouillante d'acide cinnamique; la formation de cette huile peut servir à distinguer l'acide cinnamique d'autres acides organiques. En même temps que cette huile chlorée se produit sous l'influence du chlore et des autres agents, on obtient aussi de l'acide benzoïque, lequel échange peu à peu du chlore pour de l'hydrogène. (Stenhouse.) L'huile chlorée est plus pesante que l'eau, et d'une odeur aromatique par-

[1] Muldes, *Journ. f. prakt. Chem.*, XVIII, 253.
[2] Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3) XXXIX, 130.

ticulière qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères et l'huile d'ulmaire. Elle est attaquée en partie par la potasse caustiq le sodium fait explosion avec elle; l'ammoniaque n'y agit pas; cide sulfurique la colore en rouge, et finit par la charbon Comme elle ne peut pas se rectifier sur le chlorure de calcium s'altérer en partie, elle n'a pas donné, à l'analyse, des résultats concordants. Toutefois, de l'ensemble des expériences de M. S house, il paraît résulter qu'elle se compose en grande partie hydrocarbure chloré, mélangé d'un peu d'essence d'amar amères. Soumise à l'action de l'acide nitrique, elle donne de l'a nitrobenzoïque, en même temps qu'il se développe une odeur d gréable qui attaque vivement les yeux.

Dérivés métalliques de l'acide cinnamique. Cinnamates.

§ 1679. L'acide cinnamique est monobasique; les cinnam neutres se représentent par la formule générale :

$$C^{18}H^{7}MO^{4} = C^{18}H^{7}O^{3},MO.$$

Les cinnamates à base alcaline sont fort solubles dans l'e ceux à base terreuse sont peu solubles; les autres cinnamates insolubles dans l'eau.

Lorsqu'on distille les cinnamates avec de l'acide nitrique, développent des vapeurs rutilantes, ainsi que de l'hydrure de b zoïle. Celui-ci se produit aussi par l'action de l'acide chromique le cinnamates.

Les cinnamates solubles précipitent les sels ferriques en jau La plupart des cinnamates ont été décrits par M. Herzog[1].

Cinnamate d'ammoniaque, $C^{18}H^{7}(NH^{4})O^{4}$ + aq. — On l'obti en dissolvant à chaud l'acide cinnamique dans l'ammoniaque ca tique; par le refroidissement, il se dépose sous forme de cristaux morphes avec ceux du sel de potasse. Il renferme 1 atome d'eau cristallisation, et est très-peu soluble dans l'eau froide. Il dégage l'ammoniaque par la fusion, donne un sublimé cristallin, et la un résidu résineux. Avec un excès d'acide, on obtient un sel ac encore moins soluble.

Cinnamate de potasse, $C^{18}H^{7}KO^{4}$ + aq. — Il forme des cristu

[1] Herzog, *Arch. d. Pharm.*, XX, 159

t au système monoclinique. Il renferme 1 atome d'eau, à 120°. Il décrépite par une chaleur brusque et forte. soluble dans l'eau, moins cependant que le benzoate lant (Deville); il est assez soluble dans l'alcool.

lvant l'acide cinnamique dans une solution chaude de de potasse, on obtient, par le refroidissement, un *sel* peu soluble.

ate de soude, $C^{18}H^{7}NaO^{4}$ + aq. — Cristaux à surface mate, 1 atome d'eau qui se dégage à 110°.

ate de baryte, $C^{18}H^{7}BaO^{4}$ + aq. — Il se précipite à froid e double décomposition; il se dissout dans l'eau bouil- cristallise par le refroidissement. Il contient un atome ristallisation, qui s'en va à 110°.

ate de strontiane. — Il ressemble au sel de baryte.

ate de chaux, $C^{18}H^{7}CaO^{4}$ + 2 aq. — Il se précipite à oie de double décomposition; il se dépose d'une solu- e à l'ébullition en masses cristallines assez légères. Il est e dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'eau froide. e cristallisation s'en dégage en majeure partie à 100°.

ate de magnésie. — On l'obtient en dissolvant le carbo- gnésie dans une solution alcoolique d'acide cinnamique; e par l'évaporation.

ate de zinc. — L'acide cinnamique dissout le zinc, à la re de l'ébullition, avec dégagement de gaz hydrogène. allise par l'évaporation; il est assez soluble.

ate de nickel. — Précipité vert, soluble dans l'alcool.

ate de cobalt. — Précipité rosé, soluble dans l'alcool.

ate de cuivre. — Il s'obtient facilement en mélangeant ns chaudes de cinnamate d'ammoniaque et de sulfate de st une poudre non cristalline d'un blanc bleuâtre, rete- e une quantité d'eau assez notable, dont on ne peut s enlever les dernières portions sans que le sel s'al-

tillation sèche, il donne, au commencement, un mé- ide carbonique et d'oxyde de carbone dans le rapport lus tard il ne dégage que de l'acide carbonique, de l'a- mique, et du cinnamène $C^{16}H^{8}$, en laissant du cuivre (E. Kopp).

ates de fer. — Le *sel ferreux* constitue un précipité

jaune. Le *sel ferrique* forme un précipité semblable. Les deux sels sont peu solubles dans l'eau.

Cinnamate d'uranyle. — Précipité jaune, un peu soluble dans l'eau bouillante.

Cinnamate de bismuth. — Précipité blanc.

Cinnamate d'étain (sel stannique). — Précipité blanc.

Cinnamate d'antimoine et de potasse. — Ce sel se dépose d'un mélange de cinnamate de potasse et de tartrate d'antimoine et de potasse, sous la forme de cristaux déliés qui se redissolvent, s'ils restent longtemps dans la liqueur; ils renferment de l'eau de cristallisation. Le sel donne, par la calcination, un résidu incolore, qui fait effervescence avec les acides, et devient rouge-orangé par l'hydrogène sulfuré.

Cinnamate de plomb, $C^{18}H^7PbO^4$. — Poudre grenue et cristalline, anhydre et insoluble dans l'eau. L'alcool en extrait de l'acide cinnamique, en produisant un sous-sel.

Cinnamate d'argent, $C^{18}H^7AgO^4$. — Précipité blanc et caillebotté, qui finit par devenir cristallin. Il se conserve assez bien à la lumière et ne se dissout pas dans l'eau bouillante, mais il est légèrement soluble dans la liqueur où il s'est précipité.

Cinnamate de mercure (sel mercureux). — Précipité blanc.

Dérivés méthyliques et éthyliques de l'acide cinnamique. Éthers cinnamiques.

§ 1680. *Cinnamate de méthyle*[1], ou éther methyl-cinnamique, $C^{20}H^{10}O^4 = C^{18}H^7(C^2H^3)O^4$. — On l'obtient en saturant, à une douce chaleur, un mélange d'acide cinnamique et d'esprit de bois par du gaz chlorhydrique; on précipite le cinnamate de méthyle par l'eau, on le desséche, et on le rectifie. C'est un liquide oléagineux, incolore, d'une agréable odeur aromatique, et d'une densité de 1,106; il bout à 241°.

Cinnamate d'éthyle[2], ou éther cinnamique, $C^{22}H^{12}O^4 = C^{18}H^7(C^4H^5)O^4$. — On l'obtient aisément en distillant un mélange de 4 p. d'alcool absolu, 2 p. d'acide cinnamique et 1 p. d'acide sul-

[1] Emile Kopp (1845), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXI, 1376.

[2] Herzog, *Archiv. der Pharm.*, 2e XVII, 72. — Marchand, *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXXII, 270. — E. Kopp, *loc. cit.* — Plantamour, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXX, 365.

nique, et en cohobant plusieurs fois le produit. Il reste enfin ans la cornue une huile qu'on agite avec de l'eau, et qu'on rectifie sur du massicot.

C'est un liquide limpide, d'une densité de 1,13, et bouillant à 62°. Il est à peine soluble dans l'eau, mais fort soluble dans l'éther et l'alcool. Les alcalis hydratés le transforment aisément en alcool et en cinnamate; l'acide nitrique fumant ne l'attaque que lentement.

Dérivés chlorés de l'acide cinnamique.

§ 1681. *Acide chlorocinnamique*[1], $C^{18}H^7ClO^4$. — Ce corps a été obtenu par M. Toel en faisant agir la potasse sur la chlorostyracine. Il se produit dans cette réaction une huile chlorée, ainsi qu'un sel de potasse soluble dans l'eau, d'où l'acide chlorhydrique précipite l'acide chlorocinnamique.

Suivant M. E. Kopp, il se produit aussi de l'acide chlorocinnamique lorsqu'on soumet à froid à l'action d'un courant de chlore l'acide cinnamique, mélangé avec de la soude concentrée.

L'acide chlorocinnamique cristallise en longues aiguilles brillantes, sans odeur, fusibles à 132°, et se sublimant à une température plus élevée. Sa vapeur excite la toux. Il est peu soluble dans l'eau froide; il fond dans l'eau bouillante.

Le *sel d'ammoniaque* forme des aiguilles enchevêtrées, renfermant de l'eau de cristallisation.

Le *sel de potasse* cristallise en feuillets nacrés.

Le *sel de baryte* se précipite sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau bouillante, d'où il se dépose, par le refroidissement, en paillettes brillantes.

Le *sel de chaux* ressemble au sel d'ammoniaque et est peu soluble.

Le *sel d'argent* forme des aiguilles qui se colorent à la lumière; il est anhydre.

Dérivés nitriques de l'acide cinnamique.

§ 1682. *Acide nitrocinnamique*[2], $C^{18}H^7(NO^4)O^4$. — Pour obtenir ce corps, on broie de l'acide cinnamique avec de l'acide nitrique.

[1] Toel (1849), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXX, [illegible]. — [2] Kopp, *loc. cit.* Mulder (1844), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXII, 193.

exempt d'acide nitreux, et assez refroidi pour que le mélange ne s'échauffe pas au-dessus de 60°. On verse de l'eau sur le produit, de manière à enlever l'excédant d'acide nitrique, et on dissout le résidu dans l'alcool bouillant; l'acide nitrocinnamique s'en sépare presque complétement par le refroidissement. On le purifie par des lavages à l'alcool froid.

L'acide nitrocinnamique est blanc ou légèrement jaunâtre; ses cristaux sont si petits, qu'il est difficile d'en déterminer la forme. Il fond vers 270°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; chauffé au-dessus de 270°, il entre en ébullition et se décompose.

Il est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante ne le dissout qu'en petite quantité; dans l'alcool, il est bien moins soluble que l'acide cinnamique, l'acide benzoïque et l'acide nitrobenzoïque.

Il décompose les carbonates avec effervescence.

§ 1683. Les *nitrocinnamates* neutres renferment $C^{18}H^{6}M(NO^{4})O^{4} = C^{18}H^{6}(NO^{4})O^{2}, MO$. Ils font explosion par la distillation sèche.

Les sels à base d'alcali sont solubles dans l'eau. Ils produisent des précipités pulvérulents dans les solutions d'argent et de plomb.

Le *sel d'ammoniaque* perd de l'ammoniaque par l'évaporation.

Le *sel de potasse* forme des cristaux mamelonnés, fort solubles, neutres au papier et faisant explosion par une forte chaleur.

Le *sel de magnésie* forme des groupes mamelonnés, fort solubles.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{6}Ag(NO^{4})O^{4}$, est un précipité pulvérulent très-peu soluble dans l'eau. Si on le chauffe avec précaution, il se décompose d'une manière instantanée en laissant de l'argent pur.

§ 1684. Le *nitrocinnamate d'éthyle* ou éther nitrocinnamique renferme $C^{18}H^{6}(C^{4}H^{5})(NO^{4})O^{4}$. Quand on fait bouillir pendant plusieurs heures de l'acide nitrocinnamique avec 20 p. d'alcool auquel on a ajouté un peu d'acide sulfurique, l'acide cinnamique se dissout complétement. A mesure que la liqueur se refroidit, le cinnamate d'éthyle s'en sépare en cristaux prismatiques. On l'obtient pur en le dissolvant dans l'alcool, auquel on a ajouté un peu d'ammoniaque, qui ne le décompose pas. Il fond à 136°, et bout à 300° environ, en se décomposant. Bouilli avec une solution étendue de potasse, il donne du nitrocinnamate de potasse et de l'alcool.

Dérivés par réduction des dérivés nitriques de l'acide cinnamique.

§ 1685. *Carbostyrile*[1], $C^{18}H^7NO^2 = N(C^{16}H^7)(CO)^2$. — Quand on ssout l'acide nitrocinnamique dans le sulfhydrate d'ammoniaque, qu'on porte le liquide à l'ébullition, il se fait, au bout de quelque temps, un abondant dépôt de soufre; la réduction est complète si l'on emploie une quantité suffisante de sulfhydrate ; en surrant le produit par un léger excès d'acide chlorhydrique, on tient une liqueur fortement colorée par une résine qui reste dissoute dans l'excès d'acide chlorhydrique. Cette liqueur, filtrée et porée à une douce chaleur, fournit, après quelque temps, de ts cristaux bruns de carbostyrile, souillés de beaucoup de ine.

Purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau bouillante, le carstyrile se présente sous la forme de belles aiguilles, incolores et nses, assez solubles dans l'eau bouillante, fort solubles dans cool et l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, il fond en une le incolore qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristaux radiés; à une température plus élevée, il se sublime en uilles brillantes.

L'acide chlorhydrique le dissout un peu mieux que l'eau bouillante, sans se combiner avec lui. L'acide sulfurique ordinaire le ssout à chaud sans l'altérer.

L'ammoniaque ne le dissout pas, mais la potasse concentrée dissout aisément.

Chauffé avec quelques fragments de potasse, il ne dégage pas mmoniaque, mais il développe une huile qui paraît être un li particulier ($C^{16}H^9N$?)

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'oxyde d'argent, il donne une mbinaison insoluble dans l'eau bouillante, et dont les acides le parent de nouveau sans altération.

M. Chiozza pense que le carbostyrile est une imide carbonique rrespondant à un alcali (*styriline*) qu'on obtiendrait par la réction du nitrocinnamène (§ 1665). Il est probable, suivant ce imiste, que, dans l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'a-

[1] Chiozza (1852), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIV, 598.

cide nitrocinnamique, il se produit d'abord un acide $C^{18}H^{9}NO^{4}$, lequel perd 2 HO pour se convertir en carbostyrile :

$$\underset{\text{Ac. nitrocinnamiq.}}{C^{18}H^{7}(NO^{4})O^{4}} + 6\,HS = \underset{\text{Acide particulier.}}{C^{18}H^{9}NO^{4}} + 4\,HO + 6\,S.$$

$$\underset{\text{Ac. particulier.}}{C^{18}H^{9}NO^{4}} = \underset{\text{Carbostyrile.}}{C^{18}H^{7}NO^{2}} + 2\,HO.$$

Dérivés sulfuriques de l'acide cinnamique.

§ 1686. *Acide sulfocinnamique*[1], $C^{18}H^{8}S^{2}O^{10} + 6$ aq. $= C^{18}H^{8}O^{4}$, $2\,SO^{3} + 6$ aq. — Lorsqu'on verse sur l'acide cinnamique de l'acide sulfurique concentré en évitant de le mettre en excès, une partie de l'acide cinnamique se sépare de nouveau par l'addition de l'eau. Mais si l'on prend, pour 1 p. d'acide cinnamique, 8 à 12 p. d'acide sulfurique fumant d'une densité de 1,92 à 1,87, il ne s'en dépose presque plus rien ; le mélange s'échauffe et la dissolution s'effectue sans dégagement de gaz sulfureux. On sature par du carbonate de baryte le mélange étendu d'eau ; après avoir filtré, on décompose le liquide par du sous-acétate de plomb, et l'on traite le précipité par l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfocinnamique se prend dans le vide en une masse amorphe, un peu hygrométrique, fort soluble dans l'eau et l'alcool. Par l'évaporation spontanée de sa solution alcoolique, il se dépose en prismes allongés contenant 6 atomes d'eau de cristallisation.

Il précipite les solutions du sous-acétate de plomb, du protonitrate de mercure, et, au bout de quelque temps, du chlorure de baryum.

§ 1687. Les *sulfocinnamates* sont pour la plupart fort solubles dans l'eau. Ceux à base d'alcali et de terre alcaline donnent par la chaleur un mélange du sulfate et de sulfite, et, par une forte calcination, un résidu d'où les acides dégagent de l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfocinnamique est bibasique, et donne deux espèces de sels :

Sels neutres. . . $C^{18}H^{6}M^{2}S^{2}O^{10}$,
Sels acides. . . . $C^{18}H^{7}M\,S^{2}O^{10}$.

Le *sel de potasse neutre*, $C^{18}H^{6}K^{2}S^{2}O^{10}$, s'obtient par double décomposition ; il est amorphe et fort soluble dans l'eau. — Le *sel acide*, $C^{18}H^{7}KS^{2}O^{10}$, s'obtient lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhy-

[1] Herzog (1843), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIX, 51.

rique à la solution aqueuse du sel neutre; il cristallise en aiguilles glomérées.

Le *sel de baryte neutre*, $C^{18}H^6Ba^2S^2O^{10} + 2$ aq., est presque insoluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe dans un tube de verre, il dégage une légère odeur, semblable à celle de l'huile de cannelle. Bouilli avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, il dépose de jolies aiguilles de *sel acide*, $C^{18}H^7BaS^2O^{10} + 2$ aq. Celui-ci est altérable à l'air, peu soluble dans l'eau et l'alcool; il perd son eau à 100°, en développant 2 at. d'eau de cristallisation. Lorsqu'on verse sur les cristaux une solution d'ammoniaque diluée, ils se dissolvent aisément, et déposent bientôt après des prismes qui, à l'air, dégagent de l'eau et de l'ammoniaque.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^6Ag^2S^2O^{10}$, ne peut s'obtenir ni sous forme cristalline, ni à l'état de précipité. On le prépare en décomposant le sulfocinnamate de baryte neutre par du sulfate d'argent, évaporant au bain-marie et dans le vide. Il s'y dessèche en une croûte vitreuse amorphe et brillante. Si l'on opère à feu nu, il faut faire attention que le sel ne se réduise pas; car, par une certaine concentration, la solution se prend subitement en une masse gélatineuse.

Chlorure de cinnamyle.

Composition : $C^{18}H^7O^2$, Cl.

§ 1688. On obtient ce corps[1] en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide cinnamique. On distille le produit de la réaction en recueillant à part les portions de liquide distillant entre 250 et 265°, et l'on soumet ces dernières à une nouvelle rectification.

Le chlorure de cinnamyle est une huile pesante d'une densité de 1,207, bouillant à 262°. Exposé à l'air humide, il s'altère promptement en donnant de l'acide chlorhydrique et de beaux cristaux d'acide cinnamique.

Lorsqu'on verse de l'alcool sur le chlorure de cinnamyle, le mélange s'échauffe fortement, et, si l'on y ajoute ensuite de l'eau, il s'en sépare une huile pesante qui possède les propriétés et la composition de l'éther cinnamique.

L'ammoniaque et l'aniline réagissent sur le chlorure de cinnamyle en produisant des amides (azotures de cinnamyle, § 1689).

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXIII, 341.

Lorsqu'on distille le chlorure de cinnamyle avec du cyanu potassium ou de mercure, il paraît se produire du cyanure de namyle. Chauffé avec du cinnamate de soude, le chlorure de namyle donne de l'acide cinnamique anhydre.

AZOTURES DE CINNAMYLE.

Syn. : amides cinnamiques.

§ 1689. Les azotures de cinnamyle représentent de l'am niaque dont l'hydrogène est en partie remplacé par son équiv de cinnamyle :

Azoture de cinnamyle et d'hydrogène, ou cinnamide. $C^{18}H^{9}NO^{2} = N\left\{\begin{array}{l} C^{18}H^{7}O^{2} \\ H \\ H \end{array}\right.$

Azoture de cinnamyle, de phényle et d'hydrogène, ou cinnanilide. . . . . $C^{30}H^{13}NO^{2} = N\left\{\begin{array}{l} C^{18}H^{7}O^{2} \\ C^{12}H^{5} \\ H \end{array}\right.$

Azoture de cinnamyle, de méthyl-nitrophényle et d'hydrogène. . . . . $C^{32}H^{14}N^{2}O^{8} = N\left\{\begin{array}{l} C^{18}H^{7}O^{2} \\ C^{14}H^{6}(NO^{4}) \\ H \end{array}\right.$

Azoture de nitrocinnamyle et d'hydrogène, ou nitrocinnamide. . . . . $C^{18}H^{8}N^{2}O^{6} = N\left\{\begin{array}{l} C^{18}H^{6}(NO^{4}) \\ H \\ H \end{array}\right.$

§ 1689[a]. *Azoture de cinnamyle et d'hydrogène*, ou cinnam $C^{18}H^{9}NO^{2} = NH^{2}(C^{18}H^{7}O^{2})$. — En traitant le chlorure de cinn par le gaz ammoniaque sec, on obtient du sel ammoniac ainsi q matière blanche qui se dissout dans l'eau bouillante, et qui s pose, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles d (Cahours).

Azoture de cinnamyle, de phényle et d'hydrogène[1], phény namide ou cinnanilide, $C^{30}H^{13}NO^{2} = NH(C^{18}H^{7}O^{2})(C^{12}H^{5})$. - chlorure de cinnamyle et l'aniline réagissent vivement, en don un produit solide qui, lavé à l'eau pure et à l'eau alcaline, se sout aisément à chaud dans l'alcool, et s'en sépare, par le r

[1] CAHOURS (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXIII, 344.

dissement, à l'état de fines aiguilles. Ce corps fond à une température peu élevée; il distille entièrement par une plus forte chaleur. Une lessive alcaline l'attaque à peine, même à chaud; lorsqu'on le distille avec de l'hydrate de potasse solide, il dégage de l'aniline.

Azoture de cinnamyle, de méthyl-nitrophényle et d'hydrogène[1], ou cinnitranisidide, $C^{32}H^{14}N^{2}O^{8} = NH(C^{18}H^{7}O^{2})(C^{14}H^{6}(NO^{4})O^{2})$. — Ce composé s'obtient par la réaction du chlorure de cinnamyle et de la méthyl-nitrophénidine (nitranisidine, § 1388). Il constitue de petites aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant.

Dérivés nitriques des azotures de cinnamyle.

§ 1690. *Azoture de nitrocinnamyle et d'hydrogène*[2], ou nitrocinnamide, $C^{18}H^{8}(NO^{4})NO^{2} = NH^{2}(C^{18}H^{6}(NO^{4})O^{2})$. — La meilleure manière de préparer cette substance, consiste à traiter par une solution aqueuse d'ammoniaque le produit de l'action de l'oxychlorure de phosphore sur le nitrocinnamate de potasse. Après une heure de digestion à une douce chaleur, la réaction est achevée, et l'acide nitrocinnamique anhydre est complétement transformé en nitrocinnamide, et en nitrocinnamate d'ammoniaque qui reste en dissolution. On recueille la nitrocinnamide sur un filtre, et on la purifie par une cristallisation dans l'eau bouillante.

On obtient également la nitrocinnamide par l'action prolongée d'une solution alcoolique d'ammoniaque sur le nitrocinnamate d'éthyle; mais ce procédé exige beaucoup de temps, et l'emploi d'une grande quantité d'alcool.

La nitrocinnamide se sépare de sa solution dans l'eau bouillante sous la forme d'aiguilles raccourcies et brillantes, quelquefois en grains et en lamelles qui ont l'apparence d'ailes de mouche. La concentration du liquide ou la présence de quelque substance étrangère exerce, du reste, une grande influence sur sa cristallisation. Elle fond en brunissant entre 155 et 160°; à 260° elle se décompose entièrement. Elle est peu soluble dans l'alcool froid et assez soluble dans l'éther; elle se dépose de la solution alcoolique bouillante en petites concrétions hémisphériques, lisses à la partie

[1] Cahours (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 452.
[2] Chiozza (1853), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIX, 214.

supérieure, rugueuses à la partie inférieure, et d'une parfaite gularité.

Une solution concentrée de potasse la dissout à l'aide de chaleur sans dégagement d'ammoniaque et en se colorant rouge.

Cyanure de cinnamyle.

Composition : $C^{20}H^{7}NO^{2} = C^{18}H^{7}O^{2}, Cy$.

§ 1691. Distillé à plusieurs reprises sur du cyanure de p sium (ou de mercure), le chlorure de cinnamyle produit du c rure de potassium (ou de mercure), ainsi qu'un liquide[1] qui nit assez promptement à l'air. Ce liquide paraît être le cyanur cinnamyle; on n'a pas pu l'obtenir entièrement exempt de chl au contact de l'eau, il se décompose peu à peu en produisan l'acide cyanhydrique et de l'acide cinnamique.

Styrone.

Syn. : péruvine, styraçone.

Composition : $C^{18}H^{10}O^{2}$.

§ 1692. On l'obtient[2] en distillant avec précaution la styr avec une solution concentrée de potasse ou de soude caustiq passe ainsi un liquide tout à fait laiteux, qui, saturé par d marin, sépare une matière crémeuse, qui se réunit peu à peu surface sous la forme d'une couche huileuse; celle-ci se con peu à peu.

Suivant M. Toel, la styrone forme de belles aiguilles soye douces, d'une odeur agréable qui rappelle celle des jacinthes fond à 33°, et se volatilise sans altération à une température périeure. Elle est assez soluble dans l'eau; l'alcool, l'éth styrol, les essences et les huiles grasses la dissolvent en gr quantité. Lorsqu'on laisse refroidir une solution aqueuse de rone, saturée à l'ébullition, elle devient laiteuse et ne s'écla qu'au bout de quelques heures en se remplissant d'aiguilles.

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXIII, 344.

[2] E. Simon (1839), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 265. — Frémy, *Ann. Chim. et de Phys.*, LXX, 189. — E. Kopp, *l'Institut*, 1848, n° 805. *Compt. rend. trav. de Chim*, 1850, p. 140. — Toel, *Ann. der Chem u. Pharm.*, LXX, 1 Strecker, *ibid.*, LXX, 40; LXXIV, 112.

La styrone a donné à l'analyse.

	Toel.			Calcul.
Carbone. . .	79,81	80,61	80,17	80,62
Hydrogène. .	7,63	7,62	7,68	7,45
Oxygène. . .	12,56	11,77	12,15	11,93
	100,00	100,00	100,00	100,00

M. Simon et M. E. Kopp n'ont obtenu la styrone qu'à l'état hui-
. Selon ce dernier chimiste, elle constitue un liquide incolore,
llant à 254°, cristallisable à une basse température, redevenant
de à 8°, d'une odeur particulière, rappelant celle des grains de
s écrasés.

l est possible que la styrone ne s'obtienne cristallisée qu'à l'état
parfaite pureté.

raitée par un mélange de manganèse et d'acide sulfurique
du, la styrone, comme la styracine, donne de l'hydrure de
zoïle. Elle fournit le même produit par l'acide nitrique.

1693. *Styracine*[1], ou cinnamyl-styrone, $C^{18}H^{9}(C^{18}H^{7}O^{2})O^{2}$ =
$H^{16}O^{4}$ (Strecker). — Cette substance est contenue dans le
x liquide, où elle se trouve mêlée avec de l'acide cinnamique,
huile essentielle (styrol, § 1662) et plusieurs résines. On la
e également dans le baume du Pérou.

our l'extraire, on commence par distiller le styrax avec de
, de manière à volatiliser l'huile essentielle; puis on le fait
illir avec du carbonate de soude, qui s'empare de l'acide cin-
ique libre. On obtient ainsi une masse résinoïde et spongieuse
s les pores de laquelle on voit interposée de la styracine hui-
; malaxée entre les doigts, la résine devient de plus en plus
pacte, en même temps que la styracine en découle. M. E. Kopp
e l'huile ainsi obtenue, en la maintenant liquide à une tem-
ature élevée au moyen de l'entonnoir de Plantamour. La fil-
on est très-lente, et la surface du liquide se solidifie assez
lement. L'huile filtrée est colorée; au bout de quelque temps,
se prend en une masse cristalline étoilée; c'est la styracine
core impure. Pour la purifier, on la dissout dans environ dix
s son poids d'alcool à 50° de température, on décante la partie
soute, et on l'expose à une température assez basse. La styracine

[1] Bonastre (1831), *Journ. de Pharm.*, juin 1831, p. 338. — E. Simon, *loc. cit.* — Bussy, *loc. cit.* — E. Kopp, *loc. cit.* — Toel, *loc. cit.* — Strecker, *loc. cit.* — Plantamour, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, *XXVII, 239; XXX, 341.*

cristallise alors en très-belles aiguilles. La résine compacte d la styracine a été exprimée devient dure et cassante par le re dissement complet. Elle contient encore une quantité assez not de styracine, et il est avantageux de l'employer à la préparation la styrone.

M. Toel distille le styrax avec du carbonate de soude, la l'eau le résidu résinoïde, pour enlever le cinnamate de so dessèche le résidu, et le met en digestion avec de l'alcool fr qui enlève la plus grande partie de la matière colorante; p fait cristalliser la substance dans un mélange d'alcool et d'éth

La styracine cristallise en beaux prismes groupés en faisc inodores et insipides, insolubles dans l'eau, peu solubles dans cool froid, très-solubles dans l'éther.

L'analyse de la styracine a donné les résultats suivants :

	Frémy (méta-cinnaméine).	Toel.		Strecker.		Calcul.
Carbone. . .	80,8	82,61	82,15	81,47	81,37	81,85
Hydrogène. .	6,0	6,36	6,16	6,09	6,06	6,02
Oxygène. . .	13,2	11,03	11,69	12,44	12,57	12,13
	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Elle fond à 44 (Toel; à 38°, E. Kopp). Après le refroi ment, elle reste longtemps amorphe et visqueuse. Quelquefois, le traitement du styrax, on obtient aussi la styracine à l'ét quide, incristallisable, surtout lorsqu'on l'a laissée trop longt en contact avec les acides, pour lui enlever les dernières trac soude.

Suivant M. E. Kopp, ce sont ces deux modifications de la racine qui ont été décrites par M. Frémy sous les noms de c *méine* et de *métacinnaméine*. Suivant M. Plantamour, la c méine (modification liquide de la styracine) bout d'une ma constante à 305°, et distille sans altération sensible.

La styracine en contact avec les alcalis caustiques s'y com et se prend en une masse solide, formée de grains agglomérés. la distille avec de la potasse caustique, il passe de la styrone et l

[1] Voici les analyses de la cinnaméine (calculées avec l'ancien poids atomique d bone) :

	Frémy.		Plantamour.	
	α	β	α	β
Carbone. . .	79,5	81,4	80,7	80,6
Hydrogène . .	6,3	7,1	6,3	6,2

α *matière* non distillée; β matière distillée, dernières portions.

:tient de l'acide cinnamique[1]. Ce dédoublement de la sty-
s'effectue promptement lorsqu'on la dissout dans la potasse
que et concentrée :

$$C^{36}H^{16}O^{4} + 2\,HO = C^{16}H^{10}O^{2} + C^{18}H^{8}O^{4}.$$

Styracine. Styrone. Ac. cinnamiq.

ıffée avec de l'acide nitrique, la styracine fournit de l'hy-
le benzoïle, de l'acide cyanhydrique, de l'acide benzoïque
acide nitrobenzoïque. Avec l'acide chromique, elle donne
drure de benzoïle, de la résine et de l'acide benzoïque. Avec
sulfurique concentré, elle donne de l'acide cinnamique et
ps brun, soluble dans l'eau et insoluble dans les solutions
aqueuses.

hlore la transforme en chlorostyracine.

ée par un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de
nèse, la styracine donne de l'hydrure de benzoïle.

94. La *chlorostyracine*[2] renferme $C^{36}H^{12}Cl^{4}O^{4}$. Le chlore
it la styracine en une matière visqueuse, âcre et d'une
emblable à celle du baume de copahu. Elle est insoluble
au, soluble dans l'alcool et l'éther bouillants, d'où elle se
à l'état amorphe.

qu'on fait agir la potasse sur la chlorostyracine, on obtient
ps chloré huileux, du chlorocinnamate de potasse et du
e de potassium.

llée dans un courant de chlore, la chlorostyracine donne
ide chloré volatil, et un acide chloré cristallisable, formant
qui cristallisent aisément (E. Kopp).

95. *Baumes à acide cinnamique*. Les baumes naturels d'où
ut extraire de l'acide cinnamique et de la styracine sont :
x liquide, le baume du Pérou, et le baume de Tolu.

ıitant la cinnaméine (du baume du Pérou) par une solution de potasse al-
t concentrée, M. Plantamour obtint une huile (styrone ?), ainsi qu'une li-
line, laquelle, décomposée par l'acide chlorhydrique, donna un abondant pré-
lui-ci, redissous dans l'eau bouillante, déposa d'abord de l'acide cinnamique,
aux-mères donnèrent des feuillets groupés en choux-fleurs que M. Plantamour
comme un acide particulier, *acide carbobenzoïque* ou *myroxylique*.
ger d'après la description et les analyses de ce chimiste, ce produit est évidem-
acide benzoïque impur. (On sait, par les expériences de M. Chiozza, que l'hy
potasse peut dédoubler l'acide cinnamique en acide benzoïque et en acide ace-

1 Ibid. loc. cit.

α. *Styrax liquide*[1]. L'origine de ce baume est fort incert suivant toutes les probabilités[2], il est tiré d'Arabie, d'Éthiop de l'île de Cobras dans la mer Rouge, où, d'après Petiver, l'a qui le produit est nommé *rosa mallos* ; cet arbre paraît être l *quidambar oriental*. Le styrax liquide du commerce est d consistance du miel, d'un gris brunâtre, opaque, d'une o forte et fatigante, d'une saveur aromatique. Il est un mélan styrol (§ 1662), d'acide cinnamique, de styracine et de matiè sineuse.

Le styrax liquide est employé par quelques médecins da traitement de la blennorrhée et de la leucorrhée.

β. *Baume du Pérou*[3]. C'est le suc de plusieurs arbres du *Myrospermum* (famille des légumineuses). On distingue da commerce le baume noir ou liquide et le baume sec.

Le baume noir ou liquide ne vient pas du Pérou, comme croit généralement. Suivant M. Guibourt, on le recueille en dance sur la côte de San-Sonate, dans l'État de San-Salvado des incisions faites sur les myrospermum. Il a la consistance sirop cuit; il est d'un rouge brun très-foncé et transparent une odeur forte, rappelant celle du styrax liquide, mais to très-agréable, et une saveur amère presque insupportable. employé dans plusieurs compositions pharmaceutiques et da parfumerie. Il est très-sujet à être falsifié avec de l'alcool, des fixes, du baume de copahu, etc.

Suivant M. Frémy, le baume liquide naturel est un mé d'acide cinnamique, de résine, et d'une matière huileuse (c méine ou styracine). La résine a donné à l'analyse :

	Frémy.
Carbone. . . .	71,04
Hydrogène. . .	6,78
Oxygène. . . .	22,18
	100,00

La composition de cette résine est fort rapprochée de cell résines contenues dans le baume de Tolu.

Le baume du Pérou sec est tout à fait solide, d'un blond

[1] Bonastre, *loc. cit.* — E. Simon, *loc. cit.*

[2] Guibourt, *Hist. natur. des Drogues simples*, II, 294.

[3] Frémy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXX, 180. — Richter, *Journ. f. p. Chem.*, XIII, 167. — Plantamour, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVII, 329; 341.

gâtre, translucide, dur, très-tenace et d'une cassure esquilleuse ou cristalline; il possède une odeur très-aromatique, et un goût parfumé, accompagné d'une certaine âcreté. Il ressemble d'ailleurs beaucoup au baume de Tolu.

γ. *Baume de Tolu*[1]. Il est produit en très-grande quantité, dans différentes parties de la Colombie, par le *Myrospermum toluiferum D. C.* Tel qu'on le trouve dans le commerce, il est mou ou sec.

Le baume sec est cassant à froid, fauve ou roux, d'une transparence imparfaite, d'une apparence grenue ou cristalline. Il possède une odeur très-suave, et une saveur parfumée, accompagnée d'une légère âcreté; il fond au feu en répandant une fumée fort agréable. Il se compose d'un mélange d'huile essentielle, d'acide libre et de résine.

Le baume mou a la consistance de la térébenthine épaisse, est plus transparent que le baume sec et plus foncé en couleur. Il possède la même odeur, mais une saveur moins marquée, due à une proportion d'acide moins considérable. Cette circonstance tient, suivant M. Guibourt, à ce que le baume mou est plus récent que le baume sec; d'ailleurs le baume mou se dessèche par une longue exposition à l'air, et alors il renferme plus d'acide.

L'huile essentielle ne se trouve qu'en très-petite quantité dans le baume de Tolu et s'obtient en distillant ce baume avec très-peu d'eau. Elle se compose de cinnaméine (styracine), et d'un hydrocarbure (*tolène*), bouillant à 160° environ, présentant la même composition que l'essence de térébenthine, et devenant visqueux et résineux par le contact prolongé à l'air. 4 kilogrammes de baume ne donnent que 8 grammes d'huile essentielle (Deville). La petite quantité de matière huileuse qu'il renferme, et la rapidité avec laquelle il perd l'état mou au contact de l'air, sont deux caractères qui distinguent le baume de Tolu du baume du Pérou.

L'acide libre est formé d'acide cinnamique (Fremy, E. Kopp). Il peut s'extraire par une solution bouillante de carbonate de soude. (Suivant M. Deville, le baume contiendrait à la fois de l'acide benzoïque et de l'acide cinnamique; mais M. E. Kopp est d'avis que les résultats obtenus par M. Deville proviennent de ce que ce chimiste a examiné les acides provenant de la distillation du baume, ou qu'il a cherché à isoler les acides en les traitant par

[1] Frémy, *loc. cit.* — Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 152. — E. Kopp, *Compt. rend. des trav. de Chimie*, 1847, p. 198; 1849, p. 115.

des lessives alcalines concentrées ; or les résines, dans ces deux circonstances, se transforment de manière à donner naissance à une forte proportion d'acide benzoïque.)

Suivant les expériences de M. E. Kopp, la partie résineuse du baume de Tolu est formée de deux résines distinctes, dont l'une α est très-soluble dans l'alcool froid, tandis que l'autre β y est peu soluble.

Pour obtenir la résine α, on épuise par l'alcool froid le baume de Tolu, débarrassé d'hydrocarbure et d'acide cinnamique. La solution évaporée fournit une résine brune, cassante, brillante, qui retient fortement l'alcool. On la fait bouillir avec de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, pour enlever, autant que possible, la soude qu'elle pourrait encore contenir, on la réduit en poudre fine, et on la dessèche dans le vide, d'abord à la température ordinaire, puis à 100°.

La résine α du baume de Tolu est brune, cassante à froid, brillante; réduite en poudre, elle s'agglomère déjà à 16°; à 60° elle est parfaitement fondue. Bouillie longtemps avec de l'eau, elle colore cette dernière en jaune. Elle est aisément soluble dans l'éther et dans les alcalis caustiques fixes. Une solution concentrée de potasse caustique produit un précipité de résinate de potasse brun, insoluble dans la liqueur, mais qui se dissout immédiatement dans l'eau pure. Distillée avec une solution très-concentrée de potasse caustique, la résine fournit du toluène, qui se dégage avec les vapeurs d'eau; la masse alcaline de la cornue, dissoute dans l'eau et décomposée par un acide, donne de l'acide benzoïque et de la résine. Avec l'acide sulfurique concentré, elle se colore en pourpre et se dissout même à froid; si l'action n'a point été trop prolongée, l'addition de l'eau précipite de la solution sulfurique une résine purpurine non sulfurée; dans le cas contraire, la liqueur reste claire, d'une teinte vineuse, et contient alors un acide sulfurique conjugué.

L'analyse de la résine α a donné les nombres suivants, déduction faite des cendres (0,5 p. c.), composées principalement de carbonate de soude et de chaux :

	E. Kopp.		Calcul. $C^{36}H^{18}O^{8}$
Carbone. . . .	72,10	72,29	72,48
Hydrogène. . .	6,38	6,37	6,04
Oxygène. . .	21,52	21,34	21,58
	100,00	100,00	100,00

que et des gaz formés de peu d'acide carbonique et de de deutoxyde d'azote. Il ne se forme point d'acide pi-

e β s'obtient comme résidu, quand on traite les résines du Tolu par l'alcool froid. Pour chasser ce dernier, on fait résine avec de l'eau aiguisée de quelques gouttes d'acide ique. Elle ne fond pas complétement dans l'eau bouil- is elle s'y ramollit beaucoup. Elle est très-cassante et se ériser avec une extrême facilité. Sa couleur est terne et : brunâtre. Elle ne possède ni odeur ni saveur, et ne fond ıus de 100°. Elle est peu soluble dans l'alcool et dans rtout à froid. Elle se dissout à froid dans l'acide sulfu- s dégagement de gaz sulfureux; la solution est d'un brun ; en attirant l'humidité de l'air, elle prend une belle teinte a potasse caustique dissout la résine β, et donne une li- ne assez foncée. La résine β distillée avec de la potasse concentrée ne fournit que très-peu d'huile volatile avec s d'eau; l'huile n'apparaît que lorsque la potasse est de- ıe et la température très-élevée; la masse se charbonne. rique produit les mêmes réactions qu'avec la résine α; il : formation d'acide picrique.

M. Kopp, la résine β renferme environ 2,5 pour 100 , formées de matières terreuses, carbonate de chaux,

solution, d'abord fortement colorée en noir, s'éclaircit alors peu à peu. On complète la séparation de la résine en traitant par du chlorure de calcium. Il se forme du carbonate de chaux et du résinate de chaux, et, après la filtration, un liquide qui renferme le benzoate et le cinnamate en dissolution. La masse rosée restée sur le filtre est ensuite traitée par l'acide chlorhydrique qui laisse la résine. Il ne reste plus, pour avoir cette substance pure, qu'à la dissoudre dans un peu d'alcool et à la précipiter par l'eau.

Elle se présente alors sous la forme d'une poudre rose, d'une odeur faible de vanille, soluble dans l'alcool et la potasse; elle est très-hygrométrique; sa couleur, sous certaines influences atmosphériques, peut-être aussi par l'effet de la lumière, varie très-facilement de teinte. Traitée par l'acide nitrique fumant, elle s'enflamme et brûle comme dans l'oxygène. Soumise à la distillation sèche, elle donne un peu d'eau, de l'acide benzoïque, du toluène, et de l'éther benzoïque, ainsi qu'un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; il reste aussi du charbon.

Voici les nombres que M. Deville et M. Kopp ont obtenus à l'analyse de leurs produits :

	Deville.					E. Kopp.		Calcul. $C^{36}H^{20}O^{10}$
Carbone. . .	68,1	67,9	68,3	68,3	68,6	68,5	68,1	68,4
Hydrogène. .	6,7	6,6	6,7	6,6	6,4	6,4	6,4	6,3
Oxygène. . .	25,2	25,5	25,0	25,1	25,0	25,1	25,5	25,3
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Suivant M. Kopp, la résine α dissoute dans la potasse caustique, et abandonnée à l'air libre, l'eau évaporée étant de temps à autre remplacée, attire l'oxygène de l'air. Lorsqu'on sature la solution bouillante par un acide, il se précipite alors une résine peu fusible, qui a la même composition que la résine β.

La composition des résines de Tolu est intéressante, en ce qu'elle représente celle de la styracine (cinnaméine) plus de l'eau et de l'oxygène.

Styracine, $C^{36}H^{16}O^{4}$,
Résine α, $C^{36}H^{16}O^{4} + O^{2} + 2\ HO$,
Résine β, $C^{36}H^{16}O^{4} + O^{2} + 4\ HO$.

Le baume de Tolu est employé par les médecins comme excitant des organes de la respiration, à la fin des rhumes, ou dans les catarrhes chroniques, quand l'expectoration se fait péniblement.

§ 1695. Aux résines que nous venons de décrire paraît aussi se

attacher la *myroxocarpine*, substance cristallisable que M. Stenhouse[1] a extraite du baume blanc d'une espèce de myrospermum qui vient dans les environs San-Sonate et de San-Salvador (Amérique centrale).

Ce baume, étant mis en digestion avec de l'alcool ordinaire, se dissout en grande partie, et la solution dépose peu à peu par le repos de gros cristaux de myroxocarpine, mêlés de beaucoup de résine. On purifie les cristaux par le charbon animal.

A l'état de pureté, la myroxocarpine se présente sous la forme de prismes larges, minces, incolores, brillants et souvent d'un pouce de long. D'après la détermination de M. Miller, les cristaux appartiennent au système rhombique. (Combinaisons observées, ∞P. oP. $\infty \breve{P} \infty$. $\breve{P} \infty$. $2 \breve{P} \infty$. $\bar{P} \infty$. $2 \bar{P} \infty$. Rapport de l'axe vertical aux axes horizontaux, dans l'octaèdre primitif P, = 1 : 0,9363 : 0,7553. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P = 102° 12'$; $\bar{P} \infty : oP = 127° 4'$; $2 \bar{P} \infty : oP = 110° 41'$; $\breve{P} \infty : oP = 133° 7'$; $2 \breve{P} \infty : oP = 115° 5'$.)

Les cristaux sont durs et cassants, insolubles dans l'eau à froid et à chaud, très-solubles à chaud dans l'alcool et dans l'éther. Ils n'ont aucune saveur. Leur solution est neutre aux papiers.

Ils ont donné à l'analyse :

	Stenhouse.	
Carbone.	77,09	77,18
Hydrogène. . . .	9,46	9,55
Oxygène.	13,52	13,27
	100,00	100,00

M. Stenhouse représente ces résultats par la formule $C^{48}H^{35}O^{6}$, qui manque de contrôle.

La myroxocarpine fond à 115° en un verre transparent qui ne cristallise plus par le refroidissement; mais, si on la fait redissoudre dans l'alcool bouillant, elle se dépose de nouveau à l'état cristallisé. Lorsqu'on la chauffe bien au-dessus de son point de fusion, elle donne un sublimé, beaucoup d'acide acétique et une résine incristallisable.

Elle ne se combine ni avec les acides ni avec les alcalis. Une dissolution de potasse concentrée et bouillante ne l'attaque pas.

[1] Stenhouse (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVIII 306. — Voy. sur l'origine du baume de San-Sonate : Pereira, *Pharmaceut. Journ. and. Transact.* X, 280. — Guibourt, *Hist. nat. des drogues simples*, IV, 333.

A chaud, l'acide nitrique la convertit lentement en acide oxalique et en une résine incristallisable. Le chlore la transforme également à chaud en une résine amorphe.

VII.

GROUPE NAPHTALIQUE.

§ 1696. On a réuni sous ce titre les nombreuses combinaisons qu'on obtient par la métamorphose de la *naphtaline*, bien qu'elles ne puissent pas toutes être rapportées au même radical : aussi, plus tard, quand les relations de ces combinaisons auront été mieux définies, faudra-t-il subdiviser le groupe naphtalique en trois sections au moins.

Voici les principales combinaisons naphtaliques :

α.

Napthaline, ou hydr. de naphtyle. $C^{20}H^{8}$ $= \left.\begin{matrix} C^{20}H^{7}H \\ H \end{matrix}\right\}$

Naphtylamine, ou azoture de naphtyle et d'hydrogène. . . . . $C^{20}H^{9}N$ $= N\left\{\begin{matrix} C^{20}H^{7} \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

β.

Acide oxynaphtalique (alizarine?). $C^{20}H^{6}O^{6}$ $= \left.\begin{matrix} C^{20}H^{5}O^{4}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$

Chlorure d'oxinaphtyle. . . . . $C^{20}H^{5}O^{4}Cl$ $= \left.\begin{matrix} C^{20}H^{5}O^{4} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

γ.

Acide phtalique anhydre, ou oxyde de phtalyle. . . . . $C^{16}H^{4}O^{6}$

Acide phtalique hydraté, ou oxyde de phtalyle et d'hydrogène. . $C^{16}H^{6}O^{8}$

Amid. phtaliq., ou azot. de phtalyl. { Ac. phtalamiq. $C^{16}H^{7}NO^{6}$; Phtalimide. . $C^{16}H^{5}NO^{4}$.

Les termes précédents donnent de nombreux dérivés chlorés, bromés, nitriques et sulfuriques.

Les composés naphtaliques se rattachent au groupe phénique par l'acide phtalique (§ 1745) qui se dédouble en acide carbonique et en hydrure de phényle (benzine) sous l'influence d'un excès de baryte caustique. On voit, par cette métamorphose, que l'acide

alique représente dans la série benzoïque le même terme que cide oxalique dans la série formique; car on a :

$$C^{16}H^6O^8 = 2\ C^2O^4 + C^6H^6.$$

Ac. phtalique. Hydr. de phényle.

$$C^4H^2O^8 = 2\ C^2O^4 + H^2.$$

Ac. oxalique.

On a d'ailleurs aussi les rapports suivants :

$$C^{16}H^6O^8 = C^2O^4 + C^{14}H^6O^4.$$

Ac. phthaliq. Ac. benzoïque.

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 + C^2H^2O^4.$$

Ac. oxalique. Ac. formique.

On ne connaît pas les relations qui rattachent les composés naliques à d'autres groupes sériés.

NAPHTALINE.

Syn. : hydrure de naphtyle, naphtalène.

Composition : $C^{20}H^8 = C^{20}H^7, H$.

§ 1697. Cet hydrocarbure a été découvert par Garden[1] dans le dron de houille; M. Faraday en a établi la composition. On t principalement à M. Laurent la connaissance de ses dérivés. Il se produit dans une foule de circonstances, quand on expose matières organiques à une température fort élevée, en leur faiat, par exemple, traverser des tubes chauffés au rouge. On le uve notamment en grande quantité dans le goudron qu'on obnt, dans la fabrication du gaz de l'éclairage, par la distillation che de la houille, des résines ou des huiles. On en a aussi obvé la formation dans la préparation du noir de fumée (Reichench), dans la distillation sèche de la poix (Pelletier et Walter), ns le passage du camphre (F. Darcet), de l'alcool et de l'acide étique (Berthelot) à travers un tube chauffé au rouge, etc.

Pour extraire la naphtaline, M. Laurent recommande d'employer goudron de houille qui a séjourné pendant quelque temps à air, probablement parce que ce contact a pour effet d'altérer les iles qui tiennent en dissolution la naphtaline, et de faciliter

[1] GARDEN (1820), *Annals of Philos.* de Thomson, XV, 74. — KIDD, *Philos. Transact.*, 1821, et *Ann. de Poggend.*, VII, 104. — FARADAY, *Philos. Transact.* 1826, p. 140, et *Ann. de Poggend.*, VII, 104. — LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIX, 214. *Revue scientif.*, VI, 76. — WOSKRESENSKY, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVI, 66. — DUMAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, L, 182.

ainsi la séparation de cette substance. On chauffe le goudron dans des vases découverts, de manière à vaporiser toute l'eau, puis on le soumet à une nouvelle distillation. Il passe d'abord une huile jaune qui noircit à l'air, et qui dépose de la naphtaline par le refroidissement à — 10°; plus tard, cette huile est tellement chargée de naphtaline, qu'elle se prend déjà à la température ordinaire en une masse molle et butyreuse. Vers la fin de l'opération on voit passer un produit gluant, de couleur orangée, renfermant beaucoup de paranaphtaline (anthracène, § 1725[a]).

On peut aussi détruire d'abord par le chlore gazeux les matières huileuses du goudron jusqu'à ce qu'elles soient devenues noires, puis distiller le mélange jusqu'à ce qu'il se carbonise, refroidir, à — 10° le produit qui passe, et soumettre le dépôt de naphtaline à l'action de la presse. On le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, ou par la sublimation.

Lorsqu'on fait passer du gaz oléfiant dans un tube de verre chauffé au rouge, on obtient un goudron souvent mêlé de cristaux de naphtaline[1], ainsi que du gaz des marais. Ce goudron donne à l'analyse des proportions de carbone et d'hydrogène sensiblement égales à celles que renferme la naphtaline. (Le gaz des marais n'en donne pas de semblable. Chauffé au rouge blanc, le goudron du gaz oléfiant donne du charbon et de l'hydrogène.)

La naphtaline est parfaitement incolore, et présente une odeur goudronneuse; sa saveur est âcre et aromatique; sa densité est de 1,048 (Ure; de 1,153 à 18°, Reichenbach). En la faisant cristalliser, soit dans l'alcool, soit par sublimation, on l'obtient sous la forme de lames rhomboïdales extrêmement minces; pour l'obtenir en cristaux plus gros, on la fait dissoudre dans l'éther, et on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée dans une fiole à fond plat dont l'ouverture est légèrement bouchée à l'aide d'un cornet de papier; au bout de plusieurs jours le fond de la fiole se trouve recouvert de cristaux, parmi lesquels on en trouve de très-gros et de parfaitement nets. Leur forme est celle d'un prisme monoclinique. Combinaison ordinaire, o P. ∞ P. ∞ P ∞; les cristaux ont la forme de tables par la prédominance de o P. Rapport des axes, diagonale droite: diagonale oblique: axe principal : : 0,891 : 1,680 : 1. Angle des axes = 123° 06′. Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P =

[1] Magnus, *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 86.

cétique et dans l'acide oxalique.
tasse ne l'attaque d'aucune manière.
le sulfurique concentré dissout la naphtaline à chaud en la
mant en acide sulfonaphtalique ; dans certaines circonstan-
n'ont pas encore été bien déterminées, il se produit en même
e l'acide disulfonaphtalique. L'acide sulfurique fumant, em-
ı excès, produit les mêmes acides conjugués ; si l'on prend
s de naphtaline, on obtient de la sulfonaphtaline (§ 1724).
de nitrique attaque lentement à froid la naphtaline en pro-
de la nitronaphtaline ; à chaud, on obtient successivement
naphtaline, la binitronaphtaline, et la trinitronaphtaline
). Une action prolongée de l'acide nitrique produit aussi
le phtalique (§ 1745) ou nitrophtalique et de l'acide oxa-
ui restent dans les eaux-mères :

$$\underset{\text{Naphtaline.}}{C^{20}H^{8}} + 8\,O^{2} = \underset{\text{Ac. phtaliq.}}{C^{16}H^{6}O^{8}} + \underset{\text{Ac. oxalique.}}{C^{4}H^{2}O^{8}}.$$

de chromique transforme la naphtaline dans certaines cir-
ces en un acide particulier $C^{20}H^{6}O^{8}$ (Voy. § 1698).
nise à l'action du chlore, la naphtaline donne naissance à
oduits au moins, savoir : au chlorure de naphtaline $C^{20}H^{8}$,
au bichlorure de naphtaline $C^{20}H^{8}$, 2 Cl^{2}. En même temps
veloppe de l'acide chlorhydrique, attendu que l'action du
se porte aussi sur l'hydrogène des nouveaux produits de

il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient une matière brune, molle, qui est un mélange de soufre et de naphtaline bichlorée.

Le cyanogène est sans action sur la naphtaline. Lorsqu'on fait dissoudre ensemble du cyanure de mercure et de la naphtaline dans l'alcool faible et qu'on fait passer un courant de chlore dans la liqueur, il se dépose du protochlorure de mercure, en même temps que l'odeur du chlorure de cyanogène se fait sentir; la naphtaline disparaît dans cette réaction, et se trouve remplacée par une huile jaune, en partie dissoute dans la liqueur alcoolique.

Dérivés par oxydation de la naphtaline.

§ 1698. Les produits d'oxydation de la naphtaline varient suivant la nature des agents par lesquels on la traite.

Lorsqu'on chauffe la naphtaline avec du bichromate de potasse en poudre, un peu d'eau, et de l'acide sulfurique, l'attaque est tantôt extrêmement violente, tantôt très-faible; cela dépend de la quantité d'eau ajoutée. La plupart du temps on n'obtient aucun nouveau produit. Dans une opération, M. Laurent[1] a traité le résidu de l'attaque par l'eau, et a filtré pour séparer la naphtaline non attaquée. La dissolution, abandonnée à elle-même pendant un ou deux mois, a laissé déposer de l'alun de chrome; les cristaux étaient recouverts de petits grains blancs, de la grosseur d'une tête d'épingle; on les a lavés avec de l'alcool. Celui-ci a laissé une matière blanche qu'on a purifiée par la sublimation. Cette matière était un acide, cristallisant en aiguilles à quatre pans de 58 et 122°; il était très-peu soluble dans l'eau, fusible au-dessus de 100°. A l'analyse, il a donné :

	Laurent.	Calcul. $C^{20}H^{6}O^{8}$.
Carbone. . . .	62,94	63,15
Hydrogène. . .	2,93	3,17
Oxygène. . . .	34,13	33,68
	10,000	10,000

M. Laurent rapporte qu'il lui est arrivé aussi, en chauffant la naphtaline avec une solution de bichromate de potasse et en y ajoutant de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, d'obtenir une belle

[1] LAURENT, *Revue scientif.*, XIV, 560.

ère colorante rouge (*carminaphte*, $C^{18}H^4O^8$?) qui se dis-
ait dans les alcalis et que les acides reprécipitaient sans alté-
on de cette solution.

1698ᵉ. Nous avons déjà dit que, par l'action prolongée de
de nitrique sur la naphtaline, on obtient l'acide phtalique
745). Il est probable que, dans certaines circonstances, l'acide
que ou un autre agent d'oxydation produirait d'abord l'acide
aphtalique (alizarine?) $C^{20}H^6O^6$ ou l'hydrure (l'aldéhyde) cor-
ondant $C^{20}H^6O^4$, car le bichlorure de naphtaline chlorée donne,
l'acide nitrique, le chlorure de chloroxynaphtyle (§ 1741), et
phtaline sexchlorée produit, par le même agent, le chlorure
erchloroxynaphtyle (§ 1741).

Dérivés chlorés et bromés de la naphtaline.

1699. Ces dérivés[1], extrêmement nombreux, sont de deux es-
s.

es *chlorures* et les *bromures de naphtaline* renferment une
me d'atomes d'hydrogène, de chlore et de brome supérieure
somme des atomes d'hydrogène contenus dans la naphtaline;
ont tous attaqués par la potasse alcoolique, et dédoublés en
e chlorhydrique ou bromhydrique et en naphtalines chlorées
bromées.

es *naphtalines chlorées* et les *naphtalines bromées* renferment
somme d'atomes d'hydrogène, de chlore et de brome égale à
omme des atomes d'hydrogène contenus dans la naphtaline, et
ont pas attaquées par la potasse alcoolique.

On doit à M. Laurent la connaissance de ces composés; en voici
liste :

Chlorures et bromures de naphtaline.

Chlorure de naphtaline.	$C^{20}H^8, Cl^2$,
— de naphtaline bromée. . . .	$C^{20}H^7Br, Cl^2$,
Bromure de napht. tribromée.	$C^{20}H^5Br^3, Br^2$,
Bichlorure de naphtaline	$C^{20}H^8, 2\,Cl^2$,
Bichlorobromure de naphtaline. . . .	$C^{20}H^8, Cl^2Br$,
Bichlorure de napht. chlorée.	$C^{20}H^7Cl, 2\,Cl^2$,

[1] Laurent (1832), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIX, 218; LII, 275. *Revue scien-*
f., XI, 361; XII, 193; XIII, 66, 579; XIV, 74, 313.

Bichlorure de napht. bichlorée. . . . $C^{20}H^{6}Cl^{2}$, 2 Cl^{2},
— de napht. bibromée. . . . . $C^{20}H^{6}Br^{2}$, 2 Cl^{2},
Bibromure de napht. bichlorée. . . . . $C^{20}H^{6}Cl^{2}$, 2 Br^{2},
— de napht. bromo-chlorée. . $C^{20}H^{6}BrCl$, 2 Br^{2},
— de napht. bibromée. . . . . $C^{20}H^{6}Br^{2}$, 2 Br^{2},
Bichlorure de napht. bibromo-chlorée. $C^{20}H^{5}Br^{2}Cl$, 2 Cl^{2},
Bibromure de napht. tribromée. . . . $C^{20}H^{5}Br^{3}$, 2 Br^{2}.

Naphtalines chlorées et bromées.

Naphtaline chlorée. . . . . $C^{20}H^{7}Cl$,
— bromée. . . . . $C^{20}H^{7}Br$,
— bichlorée. . . . . $C^{20}H^{6}Cl^{2}$,
— bibromée. . . . . $C^{20}H^{6}Br^{2}$,
— trichlorée. . . . . $C^{20}H^{5}Cl^{3}$,
— tribromée. . . . . $C^{20}H^{5}Br^{3}$,
— bromo-bichlorée. . . $C^{20}H^{5}BrCl^{2}$,
— quadrichlorée. . . . $C^{20}H^{4}Cl^{4}$,
— bromo-trichlorée. . $C^{20}H^{4}BrCl^{3}$,
— bibromo-bichlorée. $C^{20}H^{4}Br^{2}Cl^{2}$,
— quadribromée. . . . $C^{20}H^{4}Br^{4}$,
— bibromo-trichlorée. . $C^{20}H^{3}Br^{2}Cl^{3}$,
— sexchlorée. . . . . $C^{20}H^{2}Cl^{6}$,
— perchlorée. . . . . $C^{20}Cl^{8}$.

Plusieurs d'entre les composés précédents offrent des cas n breux d'isomérie. Il en est beaucoup qui sont isomorphes : sont, par exemple, le bichlorure de naphtaline α et le bichlorur naphtaline chlorée (cristallisé dans l'alcool), le bibromure de n taline tribromée et le bichlorure de naphtaline bibromo-chlo

Plusieurs naphtalines chlorées présentent une extrême anal de caractères : il en est qui cristallisent en longs prismes pans de 120°, sont mous comme de la cire, se laissent tor en tous sens sans se briser, se clivent avec facilité parallèle à l'axe, sont très-solubles dans l'éther et très-peu solubles d l'alcool, etc. M. Laurent a fait sous ce rapport une foule de r prochements remarquables[1].

§ 1700. Chlorure de naphtaline, dit aussi sous-chlorure de na

[1] Voy. particulièrement, *Revue scientif.* XIV, 74.

$C^{20}H^{8}$, Cl^{2}. — Ce composé, qui est liquide, s'obtient tou-
ı même temps que le bichlorure de naphtaline. Il est dif-
· l'obtenir pur. Si le courant de chlore n'a pas été assez
é, il retient de la naphtaline, et, s'il a été poussé trop loin,
ure se transforme en une autre huile dont on ne peut pas
rer. Il vaut mieux faire en sorte qu'il retienne un peu de
ine. Après en avoir séparé le bichlorure solide à l'aide de
on l'expose à une basse température, afin de lui faire dé-
ıe reste de ce bichlorure qu'il retient en dissolution, puis
chauffe graduellement dans une capsule, afin de volati-
éther et la naphtaline.
hlorure de naphtaline est huileux, soluble en toutes pro-
ns dans l'éther, moins soluble dans l'alcool.
listillation le décompose difficilement en acide chlorhydrique
chloronaphtaline.
otassium le détruit lentement, même à l'aide de l'ébullition.
issolution alcoolique de potasse le transforme aisément en
naphtaline et en chlorure de potassium.
ide sulfurique de Nordhausen le dissout à chaud; il se dé-
le l'acide chlorhydrique. La liqueur étendue d'eau paraît
mer de l'acide sulfonaphtalique chloré.
chlore le transforme en deux chlorures de naphtaline chlorée
res, l'un liquide, l'autre solide. Si l'on chauffe trop, il se
it beaucoup de trichloronaphtaline *a*, ou les produits de la
ıposition de cette substance par le chlore.
brome le convertit en un composé cristallisé en petits
es tricliniques, paraissant renfermer du chlore et du brome.
orure de naphtaline bromée, sous-chlorure de bronaphtase,
Br, Cl^{2}. — Lorsqu'on fait passer du chlore dans de la bromo-
aline brute, elle s'épaissit et laisse déposer une matière cris-
. On verse un peu d'éther sur le produit, afin de le rendre
luide, et on l'abandonne au repos pendant 24 heures. On
te l'huile, on lave la poudre cristalline avec de l'éther, et on
: ensuite dissoudre dans une grande quantité de ce liquide
ant. Par l'évaporation spontanée, il se dépose de petites tables
oïdales qui ressemblent à celles du bichlorure de naphta-
Les cristaux dérivent d'un prisme oblique à base rhombe.
inaison ordinaire, oP. ∞ P; la prédominance de oP donne aux
ıx la forme de tables. Inclinaison de ∞ P : oP = 121° à 122°.

Ce corps fond vers 165°; par le refroidissement, il cristalli tables rhomboïdales très-nettes. Par la distillation, il dégag brome et un hydracide.

Bromure de naphtaline tribromée, $C^{20}H^{5}Br^{3}$, Br^{2}. — Ce com se rencontre quelquefois avec le bibromure de naphtaline bi mée. Pour séparer ces deux corps, on fait bouillir le mélange de l'éther; le bromure de naphtaline tribromée se dissout, et l'évaporation spontanée, se dépose sous la forme d'une poudr conneuse composée d'aiguilles blanches microscopiques. La tillation le décompose; il se dégage de l'acide bromhydri un peu de brome, et une matière cristalline, très-peu so dans l'éther.

§ 1701. Bichlorure de naphtaline, $C^{20}H^{8}$, 2 Cl^{2}. — Il en deux modifications isomères.

1° Modification α. Le chlore attaque la naphtaline à la tem ture ordinaire. Si l'on opère sur une assez grande quantité de tière, et si le courant de gaz est assez rapide, la naphtaline en fusion, et il se dégage constamment une petite quantité d' chlorhydrique. Vers la fin de l'opération, la matière fondu paissit peu à peu, et se prend en une masse semblable à l'huile live figée; d'autres fois il se dépose des cristaux grenus, recou d'une couche huileuse. Ce produit est ordinairement un mé de chlorure de naphtaline huileux, de bichlorure de napht α, de bichlorure de naphtaline β, et de bichlorure de napht chlorée, les deux derniers en petite quantité. On verse un peu ther sur le mélange pour rendre l'huile plus fluide. Au bout jour, on décante une partie de l'huile, et on jette le résidu s filtre. On le lave à plusieurs reprises avec de l'éther, puis fait dissoudre à l'aide de l'ébullition dans ce liquide. Par le r dissement et par l'évaporation spontanée, on obtient le bichl de naphtaline α d'une blancheur éclatante et plus ou moins cristallisé.

Comme ce produit est peu soluble dans l'éther, on peut sa purification employer le procédé suivant, qui est beau plus économique, et donne une plus grande quantité de bi rure : après avoir mêlé le produit de l'action du chlore sur la n taline avec un peu d'éther et filtré, on traite le résidu par l' de pétrole bouillante, qui dissout en très-grande quantité le bi rure de naphtaline, et qui l'abandonne ensuite très-rapideme

lques degrés au-dessous de son point d'ébullition, sous la forme ristaux qui ont l'apparence des rhomboèdres de clivage de la ux carbonatée. L'huile froide n'en retient que des traces. Après ir fait égoutter les cristaux dans un entonnoir, on les lave avec peu d'éther.

Le bichlorure de naphtaline α cristallisé dans l'éther possède les priétés suivantes : il est incolore, transparent, inodore, inble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, un peu plus soluble s l'éther, assez soluble dans ce liquide à 100°, très-soluble dans le de pétrole bouillante. Les cristaux sont des prismes courts rtenant au système monoclinique. Combinaison ordinaire, oP. P. ± P. *n* P ∞; quelquefois on observe aussi les faces ∞ P ∞, P ∞] et [*n* P ∞]. Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P = 109°; oP : P = 108° 30′; oP : + P = 121° 40′; + P : + P = 118°; ∞ P : P = 129° 50′; oP : ∞ P ∞ = 113°; *n* P ∞ : ∞ P ∞ = 147°; P : oP = 144° environ. Valeurs des axes, *a* vertical : *b* diago- droite : *c* diagonale oblique : : 0, 291 : 1,00 : 0, 773. Angle axes = 113°. (Malgré les mesures précédentes, M. Laurent con- quelques doutes sur le véritable système cristallin du corps; effet, dans un cristal qu'il a examiné, l'inclinaison des facettes P ∞] et [*n* P ∞] conduirait à le regarder comme appartenant système triclinique; les mesures ont donné pour [∞′, P ∞]; P ∞] = 139° 30′; [∞ ′, P ∞] : oP = 92°; [∞ P′, ∞] : [*n* P′, ∞] 137° 30′; [∞ P′, ∞] : oP = 88°.)

Si, après avoir fondu un peu de bichlorure de naphtaline α, on y e un petit cristal, il se solidifie vers 150° en formant des tables mboïdales parfaitement nettes. Mais si, après l'avoir fondu com- ement, on le laisse refroidir sans addition, tantôt il cristallise hombes vers 150°, tantôt il ne se solidifie qu'à 100 ou 110°, formant des aiguilles concentriques.

Il est décomposé par la distillation; il se dégage de l'acide chlor- drique et une matière huileuse; il ne reste qu'une trace de rbon dans la cornue. Le produit distillé est un mélange de tre naphtalines bichlorées *a*, *c*, *f* et *x*. Ces produits sont tou- urs accompagnés d'une petite quantité de bichlorure de naph- ine non décomposé. La température à laquelle la décomposition opère paraît avoir une influence sur la proportion relative des ichloronaphtalines.

Une dissolution alcoolique de potasse le décompose à l'aide de

l'ébullition ; on obtient deux autres naphtalines bichlorées, *e* et *ad*, ainsi que du chlorure de potassium.

L'ammoniaque alcoolique le décompose également, mais lentement ; il paraît se former de la bichloronaphtaline *c*.

Une dissolution de sulfure d'ammonium dans l'alcool le décompose sous l'influence de l'ébullition. Il se forme un composé insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui renferme du soufre, du chlore et de l'oxygène.

L'acide sulfurique de Nordhausen en dégage de l'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur. Le liquide, étendu d'eau, paraît renfermer de l'acide sulfo-bichloronaphtalique.

L'acide nitrique bouillant le convertit peu à peu en acide phtalique et en acide oxalique. Il se dégage en même temps avec les vapeurs nitreuses un liquide volatil $C^2Cl^2(NO^4)^2$ que nous avons décrit § 375.

Le chlore le transforme à chaud en plusieurs composés chlorés. Le brome, au soleil, le transforme en naphtaline bibromo-trichlorée.

Le potassium le décompose avec dégagement de lumière.

2° Modification β. Ce composé est contenu dans le mélange d'éther et d'huile, formant les eaux-mères de la préparation du bichlorure α. On soumet ce mélange à l'action du froid, pendant quelques heures ; on obtient ainsi un dépôt cristallin, composé d'un mélange de bichlorure α, peu soluble dans l'éther et très-peu soluble dans l'alcool, et de bichlorure β, très-soluble dans l'alcool et encore plus soluble dans l'éther. Pour les séparer on fait dissoudre le tout dans l'alcool bouillant, et on l'abandonne à un refroidissement très-lent. Le bichlorure α cristallise le premier ; on le sépare par décantation ou filtration. La liqueur abandonnée à l'évaporation spontanée laisse successivement déposer le bichlorure α, puis des mélanges de celui-ci avec le bichlorure β. On traite séparément ensemble tous ces dépôts par un peu d'éther. Celui-ci dissout immédiatement le bichlorure β, et d'autant plus lentement le bichlorure α que les cristaux de celui-ci sont plus gros, c'est-à-dire que la cristallisation a été plus lente. On réitère ces cristallisations, jusqu'à ce que la matière cristalline, arrosée d'une petite quantité d'éther, s'y dissolve subitement sans laisser de résidu.

Le bichlorure β est incolore, inodore, très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de pétrole ; il cristallise en petites lamelles sans

forme déterminable et réunies en boules qui ont souvent beaucoup de diamètre.

Après avoir été fondu, il peut, comme presque toutes les combinaisons chlorées de la naphtaline, descendre à la température de 10° sans se solidifier. Cependant peu à peu il cristallise en boules radiées qui ont plus d'un pouce de diamètre.

Soumis à la distillation, il se décompose avec dégagement d'acide chlorhydrique, formation d'une huile et de naphtaline bichlorée *c*.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse donne du chlorure de potassium, une huile et de la naphtaline bichlorée *f* en tables rhomboïdales de 103°.

Le brome le transforme en bichlorobromure de naphtaline.

Le sulfure d'ammonium en dissolution alcoolique le décompose immédiatement. Lorsqu'on verse ce corps dans une dissolution alcoolique et bouillante de bichlorure de naphtaline β, la liqueur devient brune, et, au bout de quelques secondes, se trouble subitement en laissant rapidement déposer un abondant précipité jaune pâle, semblable aux fleurs de soufre; ce précipité renferme du chlore, du soufre et de l'oxygène.

Bichlorobromure de naphtaline, $C^{20}H^{8}$, $Cl^{2}Br$. — Pour préparer ce composé, on met du bichlorure de naphtaline β dans un flacon, on y verse du brome, on ferme le flacon et on l'abandonne pendant quarante-huit heures. On purifie le nouveau produit en le lavant d'abord avec de l'alcool tiède qui dissout l'excès du brome et le bichlorure β non attaqué, puis en le dissolvant dans l'éther bouillant. Par le refroidissement et l'évaporation spontanée, on obtient des prismes monocliniques oP. ∞ P, avec ∞ P ∞ et [∞ P ∞]; inclinaison de oP : ∞ P = 103° 30′ environ, de ∞ P : ∞ P = 103° environ.

Ce corps est incolore, plus soluble dans l'éther que le bichlorure de naphtaline α, mais moins soluble que le bichlorure β.

Il est décomposé aussi bien par la potasse alcoolique que par la distillation.

Bichlorure de naphtaline chlorée, ou de chloronaphtaline, $C^{20}H^{7}Cl$, 2 Cl^{2}. — Ce composé s'obtient sous deux modifications isomères.

1° Modification solide. C'est le plus remarquable parmi les chlorures naphtaliques par la beauté et la grosseur des cristaux.

On peut l'obtenir en traitant par le chlore le bichlorure de naphtaline α fondu; mais l'opération est très-difficile à conduire, car, si l'on ne chauffe pas assez, l'attaque n'a pas lieu, et si l'on chauffe trop, le bichlorure se décompose. Un procédé plus avantageux consiste à traiter le chlorure de naphtaline brut par le chlore. Après avoir traité la naphtaline par le chlore, et avoir séparé le bichlorure α solide à l'aide de l'éther, on fait chauffer le chlorure huileux pour chasser l'éther, puis on y fait passer un courant de chlore pendant deux ou trois jours. Lorsque la liqueur devient trop épaisse, on la chauffe légèrement pour la rendre plus fluide. On l'abandonne ensuite au repos dans un endroit frais, après y avoir ajouté quelques gouttes d'éther pour la rendre plus fluide. Il se forme ainsi un dépôt cristallin tout à fait semblable au bichlorure de naphtaline α. On décante l'huile, on jette le dépôt sur un filtre, et on le lave avec un peu d'éther pour enlever une partie de l'huile. Enfin on le fait dissoudre dans l'éther bouillant, et l'on verse la dissolution dans un flacon à large ouverture qu'on recouvre d'une feuille de papier. Au bout de quelques jours, le fond du flacon est garni d'une couche de cristaux qui sont quelquefois un mélange de bichlorure de naphtaline α et de bichlorure de chloronaphtaline. Comme les cristaux de ce dernier bichlorure sont très-gros et très-faciles à reconnaître, on les trie avec une pince, et l'on met à part les fragments douteux, pour les faire ensuite redissoudre dans l'eau-mère éthérée. Les cristaux triés ont besoin de subir encore une ou deux cristallisations pour être parfaitement purs.

Le bichlorure de chloronaphtaline est incolore, transparent, inodore, insoluble dans l'eau. Peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther (plus soluble que le bichlorure de naphtaline α).

Les cristaux du bichlorure de chloronaphtaline, déposés dans l'éther, sont des prismes du système rhombique, ∞P. $\dot{P}\infty$. $\infty \dot{P}\infty$. Valeur des axes, $a : b : c :: 0,3448 : 1,000 : 0,709$. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P = 109° 45'$; $\infty \dot{P}\infty : \dot{P}\infty = 115° 55$; $\infty P : \dot{P}\infty = 111° 25$. Quelquefois les angles entre ∞P et $\dot{P}\infty$ sont modifiés par les facettes d'une nouvelle pyramide $n P$, et, au lieu d'un seul prisme horizontal, on remarque les facettes de plusieurs prismes horizontaux plus aigus ou plus obtus $n \dot{P}\infty$ et $\frac{n}{m}\dot{P}\infty$.

Le même corps, cristallisé dans l'alcool, possède une forme tout à fait différente de la précédente et appartenant au système

noclinique. Combinaison observée, oP. ∞ P. — P. Inclinaison faces, — P : — P = 110° environ; oP : ∞ P = 118° à 119°; — ∞ P = 127° à 128°.

Le bichlorure de chloronaphtaline entre en fusion à 105°. Si, ès avoir été complétement fondu, on le laisse refroidir, la temature peut descendre jusqu'à 54° sans qu'il se solidifie. Alors il stallise lentement en mamelons formés de zones concentriques, les dernières portions peuvent se refroidir jusqu'à la température linaire en restant liquides ou plutôt visqueuses. Mais si, après oir porté la température jusqu'à 105 à 110°, on y jette un petit gment de cristal, ou bien si on le refond de manière à en laisser core une parcelle non fondue, alors il cristallise rapidement à 5° en formant de belles tables obliques à base rhombe. Si la idification s'effectue entre 54 et 105°, on a un mélange des deux mes; il se dépose des mamelons et des tables rhombes, mais aucoup plus aiguës que les précédentes.

Par la distillation, le bichlorure de chloronaphtaline se décome entièrement. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on tient les naphtalines trichlorées *a* et *d*. Il ne reste pas de charn dans la cornue.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le transme en naphtalines trichlorées *a*, *c*, et *g*, et en chlorure de potasum.

L'acide nitrique bouillant le change en acides chloroxynaphtalique, phtalique et oxalique, et en une autre matière cristalline, le hlorure de chloroxinaphtyle.

2° Modification liquide. Ce composé constitue l'huile qui accompagne la modification solide.

La distillation le convertit presque entièrement en trichlorophtaline *a*, mêlée d'une petite quantité d'une matière huileuse. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse donne naissance aux mêmes produits.

Bichlorure de naphtaline bichlorée, ou de bichloronaphtaline, $C^{20}H^{6}Cl^{2}$, 2 Cl. — On en connaît trois modifications isomères :

1° Modification cristallisée *c*. On obtient ce composé en traitant par le chlore la naphtaline bichlorée *c* fondue; la combinaison s'opère sans dégagement d'acide chlorhydrique. On peut encore l'obtenir en faisant passer du chlore dans le mélange brut des naphtalines bichlorées obtenues par la distillation du bichlorure de naphtaline. Pour le

purifier dans le premier cas, on lave le produit brut solide avec un peu d'éther, puis on fait dissoudre le résidu dans ce liquide bouillant. Dans le second cas, on mêle le produit liquide très-épais et transparent avec un peu d'éther, afin de lui donner de la fluidité; au bout de quelques minutes, il se dépose une poudre blanche de bichlorure de naphtaline bichlorée.

Par le refroidissement et mieux par l'évaporation lente et spontanée de la solution éthérée, on obtient de petits cristaux parfaitement nets et brillants, appartenant au système monoclinique. Combinaison observée, ∞ P. ∞ P ∞. [P ∞]. Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P = 90° à 91° [P ∞] : [P ∞] = 122 à 123°; [P ∞] : ∞ P = 128 à 129°. Valeurs des axes, $a : b : c$ :: 0,61 : 1,00 : 1,12. Angle des axes a et c = 115 à 117°.

Ce corps est incolore, inodore, peu soluble dans l'éther, encore moins soluble dans l'alcool. Il entre en fusion à 141°. Après avoir été complétement fondu, il se solidifie en aiguilles. S'il n'a été qu'en partie fondu, il se solidifie en prismes. Dans ce dernier cas, il paraît cristalliser à une plus haute température qu'après une fusion complète.

Il est décomposé par la distillation. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme de la quadrichloronaphtaline *b*, mêlée avec une très-petite quantité de quadrichloronaphtaline *a*.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le décompose; il se forme du chlorure de potassium et de la quadrichloronaphtaline *k*.

Le potassium le détruit, à une douce chaleur, avec dégagement de lumière et dépôt de charbon.

2° Modification liquide *a*. On l'obtient en traitant la bichloronaphtaline *a* par le chlore.

C'est une huile qui donne, par la distillation et la potasse alcoolique, de la quadrichloronaphtaline *a*.

3° Modification liquide *x*. Elle se produit lorsqu'on traite par le chlore la bichloronaphtaline *x*.

Elle donne, à la distillation, de la quadrichloronaphtaline *e*. La potasse alcoolique la transforme de même.

Bichlorure de naphtaline bibromée, ou de bibromonaphtaline, $C^{20}H^{6}Br^{2}$, 2 Cl^{2}. — On l'obtient en faisant passer du chlore sur de la naphtaline bibromée fondue; il se produit ainsi une huile fort épaisse qui, rendue fluide au moyen d'un peu d'éther, se change

ne poudre cristalline de bichlorure de naphtaline bibromée, i une autre huile qu'un excès de chlore convertit en bichlorure naphtaline bibromo-chlorée, et en bichlorure de naphtaline romo-trichlorée.

e bichlorure de naphtaline bibromée cristallise en longs pris- monocliniques, ∞ P. — P. Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P 90 à 91° ; — P : — P = 122 à 123° ; ∞ P : — P = 129°. Les s offrent les mêmes rapports que ceux du bichlorure de naph- ne bichlorée.

e composé est incolore, très-peu soluble dans l'alcool et dans ber. Il entre en fusion vers 155°, et en se solidifiant il cristallise prismes.

Par la distillation, il se décompose. Il se dégage du brome, un bracide, et il se forme un mélange de bromo-trichloronaphta- β et de quadrichloronaphtaline *a*. La potasse alcoolique et illante le transforme en un produit cristallisé en aiguilles, et assez ble dans l'éther.

Bibromure de naphtaline bichlorée, $C^{20}H^{6}Cl^{2}$, 2 Br^{2}. — Lorsqu'on se du brome sur la naphtaline bichlorée *c*, il se forme souvent sieurs produits qu'il est très-difficile de séparer les uns des au- . Avec un excès de brome, on obtient au moins cinq composés érents.

e bibromure de naphtaline bichlorée se prépare avec le brome un excès de naphtaline bichlorée. Ce dernier corps se dissout bord, puis, au bout de quelques heures, il se dépose une pou- ou une croûte cristalline. Il ne se dégage pas d'acide bromhy- que. Pour purifier le produit, on le lave avec de l'éther.

Pour s'assurer qu'il est pur, on en fait dissoudre une portion à aud dans l'éther. Il doit donner des cristaux qui, au premier bord, paraissent être des prismes tricliniques, mais qui appartien- nt au système monoclinique. Les cristaux sont très-irréguliers, présentent rarement des modifications symétriques. Combinaison bservée, ∞ P. oP. [P∞]. Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P = 91° 30′ ; ∞ P : oP = 94° environ ; [P ∞] : P = 133° ; id. par rière = 125° ; [P ∞] : oP = 121 à 122°.

Ce corps est incolore, très-peu soluble dans l'éther. Il fond au ds de 100°, en se colorant peu à peu en rouge ; en même temps se dégage du brome. Si on le chauffe jusqu'à ce qu'il ne répande us de vapeurs rouges, il régénère de la naphtaline bichlorée c.

Il est difficilement attaqué par une solution alcoolique et bouillante de potasse.

Bibromure de naphtaline bromo-chlorée, $C^{20}H^{6}BrCl$, 2 Br^{2}. — On l'obtient en traitant la naphtaline chlorée par le brome.

La réaction est accompagnée d'une vive effervescence due au dégagement de l'acide bromhydrique. Si l'on a versé un excès de brome, il se forme, par le repos, des cristaux de bibromure de naphtaline bromo-chlorée. On les purifie en les faisant dissoudre dans une très-grande quantité d'éther bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de très-petits prismes incolores d'un éclat très-vif.

Ces cristaux appartiennent au système triclinique. Combinaison observée, oP. ∞ ′P. ∞ P′. ′P. P′. P. Inclinaison des faces, oP : ∞ ′P = 102° 30′ ; oP : ∞ P′ = 85° ; ∞ ′P : ∞ P′ = 95° ; oP : ′P = 135° ; ∞ ′P : P′ = 136°.

Avant d'entrer en fusion, il devient rouge, et il dégage du brome à 100°. Il fond vers 110° ; alors il dégage beaucoup de brome et d'acide bromhydrique. Il reste une matière huileuse qui se solidifie, comme la naphtaline trichlorée, en rectangles traversés par deux diagonales hérissées d'aiguilles qui leur sont réciproquement parallèles.

Bibromure de naphtaline bibromée, $C^{20}H^{6}Br^{2}$, 2 Br^{2}. — On peut préparer ce composé en versant du brome sur la naphtaline, ou bien sur la naphtaline bibromée. Ordinairement, au bout de quelques heures, il se dépose une poudre blanche cristalline que l'on purifie en la lavant avec de l'éther.

Ce composé est très-peu soluble dans l'éther bouillant. Par l'évaporation spontanée, il s'y dépose sous la forme de tables rhomboïdales microscopiques.

Soumis à la distillation, il se décompose. Il se dégage de l'acide bromhydrique accompagné d'une petite quantité de brome, tandis que le col de la cornue se garnit de naphtaline quadribromée.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le décompose très-difficilement. Il se forme du bromure de potassium.

Bichlorure de naphtaline bibromo-chlorée, $C^{20}H^{5}Br^{2}Cl$, 2 Cl^{2}. — Ce corps se produit dans l'action du chlore sur le bichlorure de naphtaline bibromée. Il cristallise en prismes tricliniques, fort semblables à des prismes du système monoclinique. Combinaison observée, oP. ′P′. ∞ ′P. ∞ P′. Inclinaison des faces, ∞ ′P : ∞ P′ =

o°; oP : P, = 132°; oP : 'P = 119°; ∞ ,'P : oP = 101 et 102°; : P' = 77° environ; ,P : P, = 93°; P, : P' = 106°; 'P : ,P = 9°; ∞', P : 'P = 148°.

Le même corps[1] a aussi été obtenu en prismes du système rhomque. Combinaison observée, ∞ P̆ ∞. *n* P̆ ∞ ou P̆ ∞. ∞ P. ∞ P̈ *n*. clinaison des faces, ∞ P : ∞ P = 109°; P̆ ∞: P̆ ∞= 131°; ∞ P̈ *n* : P̈*n* = 142°.

Il est très-peu soluble dans l'éther. Il entre en fusion vers 150°. r le refroidissement, il cristallise en tables rhomboïdales. Le auffe-t-on un peu au delà de son point de fusion, par le refroiissement il reste mou, transparent, et il ne se solidifie qu'en partie formant une masse opaque sans apparence cristalline. Si on le auffe alors très-légèrement, il cristallise en tables rhombes.

Soumis à la distillation, il se décompose; il se dégage du brome, hydracide, et l'on obtient trois autres matières.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le change en phtaline bibromo-trichlorée α.

Bibromure de naphtaline tribromée, $C^{20}H^5Br^3$, $2Br^2$. — Il se proit lorsqu'on chauffe du brome avec la naphtaline bibromée. Il istallise en prismes tricliniques, oP. ',P,'. ∞ ',P. ∞ P',. Inclinaison s faces, ∞ ',P : ∞P',= 110°; oP : P, = 132°; oP : ,P = 130° ; oP : 'P = 120°; ,P : 'P = 140°; ∞ ,'P : oP = 105°; 'P : P' = 30'; ,P : P, = 93° 30'; P, : P' = 105° 30'; 'P : ,P = 109°; ',P : 'P = 147 à 148°. D'après ces mesures, on voit que la forme ce corps diffère à peine d'un prisme monoclinique.

Il est très-peu soluble dans l'éther. Par la distillation, il se décompose en dégageant du brome, et il se forme un autre produit i n'a pas été examiné.

§ 1702. Naphtaline chlorée, ou chloronaphtaline, $C^{20}H^7Cl$. — On obtient ce composé en faisant bouillir du chlorure de naphtaline avec une dissolution alcoolique de potasse; par l'addition e l'eau, il se dépose une huile que l'on soumet à la distillation our la purifier. Il se produit aussi en petite quantité par la distillation du chlorure de naphtaline.

Il est huileux, incolore, soluble en toutes proportions dans l'éher; il distille sans altération, et n'est pas attaqué par la potasse.

[1] M. Laurent l'avait d'abord décrit sous le nom de *perchlorure de bronaphtèse*. Voy. *mpt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 8.

Le brome le décompose avec effervescence en acide bromhydrique et en bibromure de naphtaline bromo-chlorée.

Le chlore le transforme en une huile particulière, qui se change en naphtaline trichlorée *a*, sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse. Si l'on fait agir le chlore à chaud, on obtient immédiatement de la naphtaline trichlorée ou quadrichlorée.

Naphtaline bromée, ou bromonaphtaline, $C^{20}H^{7}Br$. — Ce corps s'obtient par l'action du brome sur la naphtaline; par l'action d'un excès de brome, il se produit de la naphtaline bibromée.

Huile incolore, volatile sans décomposition, et inattaquable par une dissolution alcoolique de potasse; le chlore se combine avec elle en produisant du chlorure le bromonaphtaline, ainsi qu'une huile bromée et chlorée; le brome la convertit en naphtaline bibromée, et en d'autres produits bromés.

§ 1703. NAPHTALINE BICHLORÉE, ou bichlorophtaline, $C^{20}H^{6}Cl^{2}$. — Il existe au moins sept combinaisons isomères de ce nom. Quatre d'entre elles, *a*, *c*, *f*, *x*, s'obtiennent en distillant le bichlorure de naphtaline α, deux, *ad* et *e*, en traitant ce bichlorure par la potasse, et une autre *y* en soumettant la naphtaline binitrée à l'action du chlore.

Caractères distinctifs des naphtalines bichlorées :

	a	*c*	*ad*	*e*	*f*	*x*	*y*
FORME.	Liquide.	Aiguilles, 112°,30.	Aiguilles, 122°.	Aiguilles, 94°.	Tables. 103°.	Liquide.	Lamelles sublimées.
POINT de FUSION.		50°	28 à 30°.	31°.	101°.		95°.
CHLORE.	Bichlor. de bichloronapht. liquide, se changeant par la pot. en chloronapht. quadrichlor. *a*.	Bichlorure de bichloronaphtaline solide.	Bichloronaphtaline. *ac*.		Lamelles.	Bichlor. de bichloronapht. liquide, se changeant par la potas. en chloronapht. quadrichlor. *e*.	
BROME.		Bibromure de bichloronaphtaline.	Bichlorobromonaphtal. *a*.		Bichlorobibromonapht. *b*.	Donne un liquide.	

1° Modification *a*. On l'obtient par la distillation du bichlorure de naphtaline α.

C'est une huile indécomposable, par la potasse et par la distillan.

Elle se distingue de son isomère x, également liquide, en ce que uile qu'elle donne sous l'influence du chlore, se transforme, r la potasse ou par la distillation, en naphtaline quadrilorée a.

2° Modification c. On la prépare en distillant le bichlorure de phtaline a; pendant toute l'opération, il se dégage des vapeurs cide chlorhydrique. Le produit, contenu dans le récipient, est pleux, mais, au bout de quelques minutes ou bien de quelques ures, il commence à cristalliser. Ordinairement on voit d'abord paraître des lames rhomboïdales très-nettes de naphtaline bilorée f. Pour les séparer on décante l'huile dans un autre e, d'où on la décante de nouveau, s'il se dépose encore des la- rhomboïdales. A celles-ci succèdent des aiguilles de naph- ne bichlorée c; ces aiguilles sont mêlées avec une quantité variable de la modification huileuse x; si cette dernière est en grande quantité, on la décante à l'aide d'une pipette et en lant les aiguilles à l'aide d'une tige. Autrement on soumet d'a- ces aiguilles à la presse, entre plusieurs doubles de papier ph, puis on les fait dissoudre dans l'alcool ou dans l'éther, mieux dans ce dernier si les aiguilles sont mêlées avec des es rhomboïdales. On abandonne la dissolution éthérée mêlée quelques gouttes d'alcool à l'évaporation spontanée, dans une e à fond plat. Lorsque tout l'éther, moins la petite quantité lcool, a disparu, on jette les cristaux sur une feuille de papier, s'ils sont mêlés de quelques lamelles rhomboïdales, on sépare les-ci à l'aide d'une pince.

La naphtaline bichlorée c est incolore, très-soluble dans l'éther, peu moins soluble dans l'alcool. Dans ce dernier liquide, elle tallise en belles aiguilles dont la section est un rhombe, et qui t terminées par des pointes très-aiguës. Ces cristaux sont ordi- rement accolés deux à deux dans le sens de leur longueur, de manière à former une gouttière. Les angles du rhombe sont de 2° 30′ et 67° 30′. L'angle formé par la réunion de deux cristaux de 135°.

Les cristaux formés dans l'éther, quoique assez gros, sont très- réguliers; quelques faces sont bombées.

La naphtaline bichlorée c entre en fusion en 50°; par le refroi-

dissement, elle se solidifie rapidement en une masse fibreuse. Elle distille sans altération.

La potasse alcoolique ne l'attaque pas. Le potassium la décompose avec ignition à la température de 40 ou 50°.

Le chlore y agit en produisant un bichlorure; sous l'influence de la chaleur, il se produit plusieurs combinaisons, parmi lesquelles on remarque la naphtaline quadrichlorée *b* et *c*. Le brome donne, à la température ordinaire, du bibromure de naphtaline bichlorée.

L'acide sulfurique fumant la dissout à chaud, en produisant de l'acide sulfo-naphtalique bichloré.

3° Modification *ad*. On la prépare en faisant bouillir du bichlorure de naphtaline avec une dissolution alcoolique de potasse. Si l'on étend d'eau, il se précipite une matière qui reste longtemps liquide avant de se solidifier. On la reprend par l'alcool auquel on a ajouté un peu d'éther, et on abandonne la dissolution à elle-même; si elle est suffisamment étendue, elle dépose de jolies aiguilles de naphtaline bichlorée *ad*. L'eau-mère alcoolique doit être mise à part.

Ce composé est incolore, inodore, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en assez longues aiguilles à base rhombe, dont les angles sont de 58 et 122°. Il fond vers 28 à 30°, mais il peut revenir à la température ordinaire avant de se solidifier. Le potassium à 40 ou 50° le décompose subitement avec production de lumière. Il peut distiller sans altération. La potasse est sans action sur lui.

Le chlore le change en naphtaline trichlorée *ac*.

Le brome en dégage de l'acide bromhydrique, et forme de la naphtaline bromo-bichlorée *a*.

L'acide sulfurique de Nordhausen se comporte avec lui comme avec son isomère *c*.

4° Modification *e*. Ce composé s'obtient, comme le précédent, lorsqu'on traite le bichlorure de naphtaline α par la potasse. Il reste dans l'eau-mère alcoolique d'où la modification *ad* s'est déposée; et, par l'évaporation spontanée, il cristallise en aiguilles plus grosses que *ad*, très-nettes et très-brillantes.

Ce sont des prismes à six pans, dérivant d'un rhombe de 94 et 86°. Les angles aigus sont tronqués. Les bases sont remplacées par de longues aiguilles. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'é-

à 31°, et peut distiller sans altération. La potasse est
ır lui.
en dégage de l'acide bromhydrique.
lfurique se comporte avec lui à peu près comme avec
ɔmères.
ation *f*. Elle constitue des lames rhomboïdales qui se
linairement dans la préparation de la modification *c*.
décanté l'huile au sein de laquelle elles se trou-
fait dissoudre dans l'éther, et l'on abandonne la dis-
ne évaporation spontanée très-lente, dans une fiole à
Au bout de deux ou trois jours, il se forme de très-
rhomboïdales, mêlées avec quelques groupes d'ai-
phtaline bichlorée. On sépare *c* celles-ci à l'aide d'une
on lave très-rapidement les lames avec quelques
ıer, qui dissout plus vite les aiguilles que les lames.
ɛs dernières à une seconde et à une troisième cristal-
l'éther, pour les avoir tout à fait pures.
line bichlorée *f* est incolore, inodore, très-soluble
et dans l'éther: elle cristallise en tables rhomboïdales
les sont de 77 et 103°. Les angles obtus sont ordinaire-
ués. Elle entre en fusion vers 101°, et, par le refroi-
elle cristallise en une masse composée d'écailles. Elle
s'altérer.
lution alcoolique de potasse ne la décompose pas.
la transforme en un produit dérivé par substitution.
la change en naphtaline bibromo-bichlorée *b*.
ılfurique de Nordhausen la dissout à l'aide de la cha-
dissolution n'est pas précipitée par l'eau.
cation *x*. Lorsqu'on distille le bichlorure de naphta-
dégage, outre les modifications solides *c* et *f*, une ma-
ɛe plus ou moins abondante. Quelquefois le produit
ɛ solidifie pas par le refroidissement, ou ne se concrète

ronaphtaline *x* distille sans altération; elle n'est pas
composée par une solution alcoolique de potasse.
: se combine avec elle, en donnant un bichlorure de
bichlorée huileux et qui se décompose, par la potasse
ıtion, en naphtaline quadrichlorée *e*.
cation *y*. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore

dans la naphtaline binitrée maintenue en fusion, on obtient, si température a été trop élevée, de la naphtaline trichlorée *a*; si l'on a soin de ne pas dépasser le point de fusion, et si l'on décompose pas toute la naphtaline binitrée, il se dégage des vapeurs d'acide hypoazotique, et l'on obtient un produit qui est un mélange de binitronaphtaline, de bichloronaphtaline γ et de chlorure de bichloronaphtaline liquide.

A l'aide d'un peu d'éther, on dissout ce dernier corps; sur résidu, on verse une plus grande quantité d'éther qui dissout naphtaline bichlorée γ en laissant la naphtaline binitrée; par vaporation de l'éther, la naphtaline bichlorée γ cristallise. On purifie par une ou deux cristallisations, puis on la sublime, ou la distille.

Sublimé, ce composé se présente sous la forme d'aiguilles blanches aplaties, sans forme déterminable. De toutes les modifications la naphtaline bichlorée, c'est la moins soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 95°, et par le refroidissement il cristallise en aiguilles barbues et radiées. Pour obtenir de jolies lamelles sublimées, on le place dans une petite capsule sur un bain de sable chauffé à 100° environ, et l'on recouvre le tout d'une cloche basse.

Naphtaline bibromée, ou bibromonaphtaline, $C^{20}H^{6}Br^{2}$. — On obtient facilement ce corps en versant un excès de brome sur la naphtaline : il se forme d'abord de la naphtaline bromée liquide, mais par une plus grande quantité de brome, le produit devient solide et renferme alors de la naphtaline bibromée. Pour purifier ce dernier corps, on le fait dissoudre et cristalliser dans l'alcool.

Il se présente sous la forme de longues aiguilles, dont la section est un hexagone dérivant d'un rhombe de 66 à 67°. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en fusion à 59°; en se refroidissant, il cristallise en une masse fibreuse. Il est volatil sans décomposition, et inaltérable par la potasse.

Le brome se combine avec lui et donne naissance à plusieurs combinaisons.

Le chlore agit sur lui à peu près comme le brome. Mis en ébullition avec le soufre, il se décompose.

§ 1704. Naphtaline trichlorée, ou trichloronaphtaline, $C^{20}H^{5}Cl^{3}$. — Il existe sept modifications isomères de la naphtaline trichlorée. Elles s'obtiennent de la même manière que les naphtalines

chlorées; elles se produisent surtout lorsqu'on traite par la potasse ou qu'on soumet à la distillation les deux modifications du bichlorure de naphtaline chlorée.

Caractères distinctifs des naphtalines trichlorées :

	a	*ac*	*c*	*g*.	*d*	*ad*	*ae*
FORME.	Prismes à 6 pans. de 120°.	Prismes à 6 pans. Rhombe de 113°.	Longues aiguilles uniformes. Rhombe de 113°.	Prismes terminés par des aiguilles. Rhombe de 130°.	Comme *g*. Rhombe de 124°.	Aiguilles soyeuses. Rhombe de 122°.	Aiguilles lamelleuses dont la section est un hexagone dérivant d'un rhombe de 122°.
DURETÉ, ETC.	Molle.	Molle.	Élastique, cassante.	Non élastique, cassante.	Comme *g*.		Molle.
POINT de FUSION.	75°.	66°.	78 à 80°.	69 à 70°.	88 à 90°.	160°.	93°.
ÉTAT après la FUSION.	Rectangles mous.	Rectangles mous.	Rosaces translucides, devenant lentement opaques par le repos.	Rosaces translucides, devenant subitement opaques par le contact d'un corps étranger.	Aiguilles d'un aspect moiré, translucides, devenant opaques par le repos.	Rosaces translucides, devenant opaques par le repos.	Rectangles d'abord mous, puis durs.
ÉTHER.	Extrêmement soluble.	Très-soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Peu soluble.	Moins soluble que *a*.
ALCOOL.	Très-peu soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Peu soluble.	Plus soluble que *a*.

1° Modification *a*. Ce composé prend naissance dans plusieurs circonstances. Il se produit lorsqu'on décompose par la chaleur ou par la potasse les produits de l'action du chlore sur la nitronaphtaline ou la binitronaphtaline. Pour l'obtenir en grande quantité, on distille ou l'on fait bouillir avec une solution alcoolique de potasse le bichlorure de chloronaphtaline huileux.

La naphtaline trichlorée *a* est incolore, inodore; l'éther en dissout plus que son poids à la température ordinaire, tandis que l'alcool la dissout difficilement à l'aide de l'ébullition; aussi ce dernier liquide la précipite d'une dissolution éthérée.

Dans l'éther, ce corps cristallise en prismes à 6 pans, dont les

angles sont de 120°, et dans l'alcool il donne des aigrettes barbues. Il est mou comme de la cire; ses cristaux se laissent tordre en tous sens sans se briser, et par la pression ils se soudent en une masse translucide; ils peuvent se cliver parallèlement à l'axe.

Il fond à 75°, et par le refroidissement il cristallise en rectangles traversés par deux diagonales dont chacune est hérissée de filets parallèles à l'autre. A une température assez élevée, il distille sans altération.

Le potassium le décompose avec dégagement de lumière. La potasse et l'acide nitrique sont sans action sur lui. L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à l'aide de la chaleur. L'eau versée dans cette dissolution ne donne pas de précipité si elle est chaude; mais par le refroidissement, elle se prend en une espèce de gelée, renfermant un produit cristallin.

2° Modification *ac*. On prépare ce composé en faisant passer un courant de chlore dans la naphtaline bichlorée *ad* fondue. Il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient une matière blanche qu'on purifie par une ou deux cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther.

La naphtaline trichlorée *ac* est blanche, très-soluble dans l'éther; elle est plus soluble dans l'alcool que la modification *a*. Elle cristallise en belles aiguilles à 6 pans, dérivant d'un prisme à base rhombe de 67 et 113°; les angles aigus sont tronqués. Elle est molle comme de la cire, et se laisse tordre en tous sens. Elle fond à 66° et, par le refroidissement, elle cristallise comme la modification *a*. Elle distille sans s'altérer.

La potasse est sans action sur elle. L'acide sulfurique fumant se comporte avec elle comme avec la modification précédente.

3° Modification *c*. On la prépare en faisant bouillir une dissolution alcoolique de potasse avec du bichlorure de chloronaphtaline cristallisé. Le produit est mêlé de la modification *g*; après l'avoir trié mécaniquement, on le fait cristalliser une ou deux fois dans un mélange d'alcool et d'éther.

Il forme de longues aiguilles d'une grosseur uniforme, élastiques, cassantes, dont la section est un rhombe de 67 et 113°. Il fond vers 78° à 80°; en se refroidissant, il produit un phénomène semblable à celui que présente la modification *g*.

4° Modification *g*. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de potasse avec du bichlorure de chloronaphtaline cris-

allisé et en poudre, on obtient, par l'addition de l'eau, un précipité qui est un mélange de trois trichloronaphtalines *a*, *g* et *c*.

On enlève d'abord *a*, à l'aide d'une petite quantité d'éther (on pourrait employer d'abord l'alcool qui dissoudrait *c* et *g*, avant *a*), on dissout ensuite *g* et *c* dans l'éther, auquel on ajoute quelques gouttes d'alcool.

La dissolution éthérée qui renferme *c* et *g* doit être mise dans un flacon à large ouverture et recouvert d'une feuille de papier. Par l'évaporation spontanée, *g* qui est en plus grande quantité que *c* se dépose le premier. On décante la dissolution, on la laisse évaporer spontanément, et on la décante encore tant qu'il se forme des cristaux homogènes. Enfin, *g* et *c* cristallisent ensemble : le premier, en formant des groupes de prismes très-brillants, terminés par des pointes acérées; le second, en formant des aiguilles fines, uniformes, traversant la dissolution dans tous les sens. On les sépare alors mécaniquement, et l'on répète les cristallisations sur les parties triées.

La naphtaline trichlorée *g* est incolore, transparente, très-brillante; elle est très-soluble dans l'éther, un peu moins soluble dans l'alcool.

Elle cristallise en prismes dont la section est un rhombe de 50 et 130°; les cristaux sont très-cassants, non élastiques, et se laissent facilement réduire en poudre.

Elle entre en fusion vers 69 à 70°. En se refroidissant, elle produit un phénomène très-singulier. Si l'on en fait fondre un décigramme sur une feuille de verre, elle se solifidie par le refroidissement en formant une masse légèrement translucide, qui, vue à la loupe, est composée de petites rosaces radiées ; au bout d'une minute environ, cette masse translucide devient subitement opaque. Si, immédiatement après qu'elle s'est solidifiée, on la touche avec un corps dur, on sent qu'elle est molle comme la modification *a*; mais, dès qu'elle est devenue opaque, on trouve qu'elle est devenue dure et aisée à pulvériser. Si on la touche le plus légèrement possible, à l'aide d'une barbe de plume, une demi-minute après qu'elle s'est solidifiée, elle devient subitement opaque.

La potasse et la distillation ne la décomposent pas. L'acide sulfurique fumant la dissout à l'aide de la chaleur; par l'addition d'une petite quantité d'eau, il se forme un précipité qui se redissout dans l'eau chaude.

5° Modification *d*. On prépare ce composé en distillant le chlorure de chloronaphtaline cristallisé. Il se dégage de l'a chlorhydrique, et dans le récipient on obtient un mélange deux naphtalines bichlorées *a* et *d*. A l'aide d'une petite qua d'éther on enlève d'abord *a*. On dissout le résidu dans ce mêm quide auquel on a ajouté quelques gouttes d'alcool. Par l'évap tion spontanée, il se dépose de belles aiguilles, brillantes, g pées et semblables à la naphtaline *g* trichlorée, mais les angles différents. La section des aiguilles est un hexagone dérivant rhombe de 56 et 124°. Ce corps est très-soluble dans l'éther, b coup moins soluble dans l'alcool. Il fond vers 88 à 90°; par le re dissement, il se solidifie en une masse translucide, composé longues aiguilles, et dont la surface a un bel aspect moiré; al est mou comme de la cire, mais peu à peu il devient dur et opa

Il est volatil sans décomposition, et inaltérable par la pota

L'acide sulfurique se comporte avec lui comme avec les m trichloronaphtalines.

6° Modification *ad*. On l'obtient en aiguilles soyeuses, médi ment solubles dans l'éther et très-peu solubles dans l'alcool. El fond que vers 160°; par le refroidissement, elle se solidifie en mant des rosaces microscopiques, légèrement translucides. La tière est alors molle comme de la cire, mais elle durcit peu à et devient opaque.

7° Modification *ae*. Pour la préparer, on traite, par l'acide furique fumant, l'huile brute qui accompagne le bichlo de chloronaphtaline, et l'on chauffe légèrement; il se gage de l'acide chlorhydrique et la liqueur devient brune; ajoute de l'eau et on laisse refroidir. Au bout de quelques he il se dépose une matière brune, un peu molle, qui, après avoi lavée à l'eau, puis avec quelques gouttes d'alcool, doit être soute dans l'éther. Par l'évaporation, il se forme un dépôt qui un mélange de naphtaline trichlorée *a*, de naphtaline trichlorée et d'une petite quantité d'huile. La modification *a* et l'huile é plus solubles que *ae* dans l'éther, on fait une seconde cristallisa dans ce liquide, puis une troisième et une quatrième dans un m lange d'alcool et d'éther.

La naphtaline trichlorée *ae* est incolore, moins soluble que dans l'éther, mais plus soluble dans l'alcool. Elle cristall en petites aiguilles lamelleuses, ordinairement arborescentes

section est un hexagone dérivant d'un rhombe de 122°.
ond à 93° et par le refroidissement elle cristallise, comme *a*,
ngles traversés par deux diagonales. Après le refroidisse-
le reste molle comme *a*, mais peu de temps après elle de-
ire et cassante.

en contact avec le brome, elle s'y dissout immédiatement en
nt de l'acide bromhydrique et en donnant une matière
ne qui est presque insoluble dans l'éther.

distille sans décomposition. L'acide sulfurique fumant la
me en acide sulfonaphtalique trichloré.

taline tribromée, ou tribromonaphtaline, $C^{20}H^5Br^3$. — On
t en chauffant un excès de brome avec de la naphtaline bi-
. Elle forme des aiguilles plates, extrêmement déliées, fusi-
rs 60°.

taline bromo-bichlorée, $C^{20}H^5BrCl^2$. — On prépare ce com-
mettant dans un flacon imparfaitement bouché quelques
s de naphtaline bichlorée *ad* et un léger excès de brome. Au
n ou de deux jours, il se forme un nouveau produit, sur
n verse quelques gouttes d'alcool, avec un peu d'ammo-
pour enlever l'excès de brome; puis on le fait dissoudre
lcool bouillant; par le refroidissement, il se dépose alors
aiguilles. La naphtaline bichlorée *ad*, s'il y en avait de non
, resterait dans la dissolution alcoolique.

phtaline bromo-bichlorée est incolore, assez soluble dans
et très-soluble dans l'éther. Elle a la consistance de la
cristallise par l'évaporation spontanée dans l'éther en ai-
6 pans dont les angles sont de 120 à 121°.

ntre en fusion vers 80°, et par le refroidissement elle se
, en formant des rectangles traversés par deux diagonales
de filets qui leur sont parallèles. Lorsque la solidification
plète, la surface de la masse possède un bel aspect moiré.
tasse est sans action sur elle.

eut la distiller sans la décomposer.

5. NAPHTALINE QUADRICHLORÉE, $C^{20}H^4Cl^4$. — Il existe quatre
isons isomères de ce nom.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES NAPHTALINES QUADRICHLORÉES :

	a	*b*	*e*	*k*
ÉLASTICITÉ.	Molle.	Cassante.	Flexible.	Flexible.
FORME.	Prismes à 6 pans, de 120°.	Prismes obliques, à base oblique, de 103, 101, 100°.	Longues aiguilles. Rhombe de 94°.	Courtes aiguilles. Rhombe de 100°.
POINT DE FUSION.	106°.	125°.	170°.	125°.
CRISTALLISATION. APRÈS LA FUSION.	Rosaces microscopiques.	Aiguilles.	Aiguilles.	Rosaces.
ÉTHER.	Très-soluble.	Très-peu soluble.	Très-peu soluble.	Très-peu soluble.
HUILE DE PÉTROLE.			Solution bouillante très-étendue, se remplit entièrement de longues aiguilles.	Solution très-étendue, laissant déposer de petites aiguilles groupées en mamelons, qui n'occupent qu'une petite partie du liquide.

1° Modification *a*. Ce composé se forme dans plusieurs circonstances. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à faire passer un courant de chlore dans la naphtaline trichlorée *a* fondue. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme de la naphtaline quadrichlorée *a* qui ressemble au plus haut degré à la naphtaline trichlorée *a*.

On purifie le produit en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'éther légèrement alcoolisé.

Ce composé est ordinairement un peu coloré en jaune, mais cette couleur est accidentelle. Il est quatre ou cinq fois moins soluble dans l'éther que la naphtaline trichlorée *a*. Il est très-peu soluble dans l'alcool bouillant; il est mou comme de la cire, et se laisse souder par la pression des cristaux.

Il cristallise en prismes à 6 pans dont les angles sont de 120°; ces prismes sont plus brillants que ceux de la naphtaline trichlorée *a*, et au lieu d'être terminés par de longues aiguilles, ils sont ordinairement

arrondis aux extrémités ; presque tous sont percés d'un trou parallèle à l'axe.

Il entre en fusion à 106° ; en se refroidissant il forme des rosaces microscopiques.

Il distille sans altération. Une solution alcoolique et bouillante de potasse ne l'attaque pas.

Le chlore, à l'aide de la chaleur, le transforme en naphtaline sexchlorée. L'acide sulfurique fumant le transforme en acide sulfonaphtalique quadrichloré.

2° Modification *b*. Lorsqu'on distille le bichlorure de naphtaline bichlorée *b*, il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient un mélange de deux naphtalines quadrichorées *a* et *b* qu'on sépare aisément à l'aide de l'éther, *a* y étant fort soluble et *b* très-peu soluble.

La quadrichloronaphtaline *b* s'obtient en prismes très-brillants, appartenant au système triclinique. (Combinaison observée, o P. ∞ P′, ∞′, P. Inclinaison des faces, oP : ∞ P′, = 100° ; oP : ∞′, P = 101° 30′ ; ∞ P′, : ∞′, P = 103°.)

Ce corps fond vers 125° ; en se refroidissant, il cristallise en belles aiguilles. Il distille sans altération, la potasse ne l'altère pas.

3° Modification *e*. On peut préparer ce corps en distillant, ou en faisant bouillir avec de la potasse et de l'alcool, le bichlorure liquide de naphtaline bichlorée *x*. S'il est nécessaire, on soumet le nouveau produit à la presse entre plusieurs doubles de papier joseph, afin de séparer une petite quantité d'huile. On le fait ensuite bouillir avec de l'éther, qui enlève le reste de l'huile étrangère. Si on veut l'obtenir cristallisé, il faut le faire dissoudre, soit dans une très-grande quantité d'éther bouillant, soit dans l'huile de pétrole. Dans l'un et l'autre liquide il cristallise en aiguilles soyeuses comme de l'amiante.

Il est blanc, soyeux, flexible, cristallisé en aiguilles dont la section est un rhombe de 94 et 86°.

Il est presque insoluble dans l'huile de pétrole, à la température ordinaire, mais par l'ébullition il y est très-soluble.

Il fond vers 170°, et se solidifie en une masse aciculaire.

Il distille sans altération. Il est inattaquable par la potasse.

4° Modification *k*. Pour préparer ce composé, on pulvérise du bichlorure de naphtaline bichlorée *c*, et on le fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, tant que celle-ci se charge de chlorure de potassium. On étend d'eau la liqueur, on lave le ré-

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES NAPHTALINES QUADRIC

	a	*b*	*c*
ÉLASTICITÉ.	Molle.	Cassante.	Flexible.
FORME.	Prismes à 6 pans, de 120°.	Prismes obliques, à base oblique, de 103, 101, 100°.	Longues aiguilles. Rhombes de 94°.
POINT DE FUSION.	106°.	125°.	170°.
CRISTALLISATION. APRÈS LA FUSION.	Rosaces microscopiques.	Aiguilles.	Aiguilles.
ÉTHER.	Très-soluble.	Très-peu soluble.	Très-peu soluble.
HUILE DE PÉTROLE.			Solution bouillante étendue remp entière de lo aigu

1° Modification *a*. Ce composé se forme dan
tances. Le moyen le plus simple pour l'obtenir
un courant de chlore dans la naphtaline trich
dégage de l'acide chlorhydrique, et il se f
quadrichlorée *a* qui ressemble au plus haut
trichlorée *a*.

On purifie le produit en le faisant cristall
dans l'éther légèrement alcoolisé.

Ce composé est ordinairement un peu
cette couleur est accidentelle. Il est quatr
luble dans l'éther que la naphtaline trichl
luble dans l'alcool bouillant; il est mou
laisse souder par la pression des cristaux.

Il cristallise en prismes à 6 pans dont l
prismes sont plus brillants que ceux de la
au lieu d'être terminés par de longues aigu

par l'action prolongée du chlore sur la naphtaline trichlorée maintenue en fusion. On enlève la naphtaline sexchlorée par l'éther bouillant, et l'on reprend le résidu par l'huile de pétrole bouillante.

La naphtaline perchlorée forme des aiguilles légèrement colorées en jaune pâle, très-cassantes, formant des prismes à 4 pans, dont les angles sont de 112° 30′ et 67° 30′. Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'éther bouillant, volatils sans décomposition, et inattaquables par la potasse.

Dérivés nitriques de la naphtaline.

§ 1708. *Nitronaphtaline*[1], ou nitronaphtalase, $C^{20}H^{7}(NO^{4})$. — L'acide nitrique bouillant décompose rapidement la naphtaline, en produisant une huile qui se solidifie par le refroidissement. En faisant cristalliser la matière solidifiée trois ou quatre fois dans l'alcool, on obtient la nitronaphtaline à l'état de pureté.

La naphtaline est aussi attaquée à froid par l'acide nitrique très-concentré. Au bout de cinq ou six jours elle en est complétement convertie en nitronaphtaline presque pure, sans qu'il se forme des produits secondaires, ni des vapeurs nitreuses. Les proportions les plus convenables sont : 1 p. de naphtaline pour 5 ou 6 p. d'acide nitrique du commerce à la densité de 1,33. On empêche l'agglomération du produit en remuant le mélange des deux substances avec une spatule; cette précaution est surtout nécessaire au commencement pour empêcher qu'une portion de la naphtaline échappe à l'action de l'acide. Le produit ainsi obtenu présente une couleur d'un jaune citrin pur, et ne contient pas le liquide rougeâtre, qui accompagne ordinairement la nitrophtaline préparée à chaud.

La nitrophtaline est d'un jaune de soufre, insoluble dans l'eau, fort soluble à chaud dans l'alcool, l'éther, l'huile de pétrole et le chlorure de soufre. Par le refroidissement, elle se dépose de toutes ses dissolutions sous la forme d'aiguilles cassantes, qui sont des prismes à 6 pans, dérivant d'un rhombe de 100 et de 80°; les arêtes aiguës sont tronquées.

Elle fond à 43°, et, au moment où elle se solidifie, le thermomètre remonte à 54°. Elle est volatile sans décomposition ; mais,

[1] LAURENT (1835), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIX, 376. *Revue scientif.*, XIII. 67. — PIRIA, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXI, 217.

lorée avec une dissolution alcoolique de potasse. On obtient une poudre blanche que l'on dissout dans une très-grande quantité d'éther bouillant, ou bien dans l'huile de pétrole bouillante. Par l'évaporation spontanée de la dissolution éthérée, il se forme bientôt de petits prismes très-nets et très-brillants. L'éther retient en dissolution une petite quantité d'une matière cristallisée en aiguilles très-fines.

Les prismes de la naphtaline bibromo-trichlorée α appartiennent au système triclinique. Combinaison observée, o P. ∞′, P. ∞ P′, .m′P̈, ∞. Inclinaison des faces, ∞′, P : ∞ P′, = 101°, ∞′; oP : ∞ P′, = 101° 30′; o P : ∞′, P = 101°; m′P̈, ∞ : ∞P′, = 132°; m′P̈, ∞ : o P = 115°; m′ P̈, ∞ : ∞′, P = 115° 30′. Les trois axes sont entre eux dans le même rapport que dans la naphtaline bibromo-bichlorée α. Après avoir été fondue, la bibromo-naphtaline trichlorée α cristallise à 165° en longs prismes. Elle est volatile sans décomposition, et inattaquable par la potasse.

2° Modification β (*chloribronophtuse*). On l'obtient en versant du brome sur du bichlorure de naphtaline et en exposant le mélange au soleil. Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche, presque insoluble dans l'éther, fusible, et cristallisant par le refroidissement en rectangles traversés par deux diagonales.

§ 1706. Naphtaline sexchlorée, $C^{20}H^2Cl^6$. — On prépare ce corps en faisant longtemps passer du chlore, à une haute température, sur la naphtaline trichlorée *a*; si le produit est mêlé de perchloronaphtaline, on le purifie aisément au moyen de l'éther qui dissout très-peu cette dernière.

La naphtaline sexchlorée cristallise en prismes à 6 pans, dont les angles sont de 120°. Elle est molle comme de la cire, et se laisse tordre en tous sens. Elle se dissout dans environ 20 fois son poids d'éther. L'alcool la dissout à peine, l'huile de pétrole la dissout en grande quantité.

Après avoir été fondue, elle se solidifie à 143° en rosaces microscopiques. Elle est volatile sans décomposition, et inaltérable par la potasse. L'acide sulfurique n'en dissout à chaud qu'une faible quantité. Elle est difficilement attaquée par l'acide nitrique bouillant, qui finit toutefois par la transformer en chlorure de perchloroxinaphtyle $C^{20}Cl^6O^4$.

§ 1707. Naphtaline perchlorée, perchloronaphtaline ou chlonaphtalise, $C^{20}Cl^8$. — Ce corps, comme le précédent, se produit

les distiller sans les altérer, mais par un échauffement bru corps se décompose.

Le chlore, à chaud, en dégage des vapeurs nitreuses, et l tient de la naphtaline bichlorée ou trichorée. Une dissolu coolique de potasse la décompose à l'ébullition ; la liqueur rouge, puis brune ; il se dégage de l'ammoniaque, et, qu sature la potasse par l'acide nitrique, il se produit un al précipité brun.

Chauffée avec de la chaux légèrement hydratée, la binitro line développe de la naphtaline, de l'ammoniaque et un brune.

Avec une solution de potasse alcoolique et bouillante, la l naphtaline dégage de l'ammoniaque et donne une liqueur d'o nitrique précipite un acide brun-noir (*acide nitronaphtal* floconneux, insoluble dans l'alcool et l'éther, donnant bruns, qui font explosion par la chaleur. Cet acide brun re

	Laurent.
Carbone	62,2
Hydrogène . . .	3,2
Azote.	13,1
Oxygène	21,5
	100,0

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme la binitronaph azonaphtylamine (§ 1729).

Binitronaphtaline bromée[1], $C^{20}H^5Br(NO^4)^2$. — Lorsqu'on naphtaline bibromée par l'acide nitrique bouillant, elle s'y très-lentement. Quand la dissolution est achevée, on aj l'eau ; il se précipite une huile épaisse qui se solidifie par l dissement. Cette matière, purifiée par plusieurs cristal dans un mélange d'alcool et d'éther, est jaune, insolub l'eau, très-soluble dans l'éther et peu soluble dans chauffée brusquement dans un tube, elle entre en ignition

La liqueur acide d'où le corps précédent a été précipité par l'évaporation, un mélange d'acide oxalique et d'un a paraît être un acide phtalique bromé.

§ 1710. *Trinitronaphtaline*[2], ou nitronaphtalise, C^{20}

[1] LAURENT (1850), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1850, p. 6.

[2] LAURENT (1840), *Compt. rend. de l'Acad.*, X, 464. *Revue scientif.*, 76; XIII, 71. — MARIGNAC, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVIII, 1.

Ce composé se présente sous deux ou trois modifications isomères.

α. Lorsqu'on fait bouillir, pendant un ou deux jours, de la naphtaline avec de l'acide nitrique concentré, on obtient des cristaux presque incolores, qui sont un mélange de binitronaphtaline et de trinitronaphtaline α et β. La proportion de ces produits varie suivant la quantité d'acide employée et la durée de l'ébullition.

La trinitronaphtaline α s'obtient, suivant M. Laurent, en tables rhomboïdales obliques, ordinairement très-irrégulières et dentées en scie. Elle fond à 210°, et se volatilise sans résidu quand on la chauffe avec précaution, autrement elle se décompose avec explosion.

Elle est très-peu soluble dans l'alcool bouillant; chauffée avec l'éther à 100°, dans un tube fermé, elle donne des aiguilles hexagonales dérivant d'un prisme droit rhomboïdal de 130°.

Elle se dissout dans une solution alcoolique de potasse, en développant de l'ammoniaque et en la colorant en rouge; les acides précipitent de la solution des flocons bruns ou noirs.

β. Cette modification (appelée d'abord *nitronaphtale*) est très-peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. On l'obtient, suivant M. Laurent, en prismes obliques, extrêmement petits, appartenant au système monoclinique. Combinaison observée, $\infty P\infty$. P. $+P\infty$. $-P\infty$. Inclinaison des faces, $\infty P : \infty P = 50°$; $+P : -P\infty = 126°$; $\infty P\infty : -P\infty = 124°$; $\infty P\infty : +P\infty = 80°$; $+P\infty : \infty P = 98° 15'$; $-P\infty : \infty P = 104° 30'$. Les cristaux sont jaunâtres et fondent vers 215°.

γ. Une troisième modification a été obtenue par M. Marignac, sous la forme d'une poudre jaunâtre, fusible à quelques degrés au-dessus de 100°, cristalline, presque insoluble dans l'éther bouillant, peu soluble dans l'alcool bouillant. Elle peut être sublimée par une douce chaleur, mais, lorsqu'on la chauffe brusquement, elle se décompose avec explosion. Les alcalis caustiques et carbonatés la dissolvent avec une belle couleur rouge; la solution prend peu à peu une teinte noire, et précipite ensuite, par l'acide chlorhydrique, des flocons bruns. Ces flocons constituent un acide brun, renfermant :

	Marignac.	
Carbone.	55,3	55,6
Hydrogène. . . .	2,7	2,7
Azote.	10,7	10,9
Oxygène.	31,3	30,8
	100,0	100,0

La formation de cet acide brun est accompagnée d'un dé ment d'ammoniaque; en même temps l'alcali, réagissant sur l nitronaphtaline, passe à l'état de carbonate.

Dérivés par réduction des dérivés nitriques de la naphtaline.

§ 1711. Les dérivés nitriques de la naphtaline se compo avec les agents réducteurs comme les dérivés nitriques de la zine. Sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, la n naphtaline se convertit en naphtylamine ou azoture de naphty d'hydrogène (§ 1721):

$$\underset{\text{Nitronaphtaline.}}{C^{20}H^7(\ddot{N}\,O^4)} + 6\,HS = \underset{\text{Naphtylamine.}}{C^{20}H^9\ddot{N}} + 4\,HO + 6\,S.$$

La binitronaphtaline se transforme par la même réaction en naphtylamine (seminaphtalidam) :

$$\underset{\text{Binitronaphtaline.}}{C^{20}H^6(NO^4)^2} + 12\,HS = \underset{\text{Azonaphtylamine.}}{C^{20}H^{10}N^2} + 8\,HO + 12\,S.$$

Il est probable que la formation de l'azonaphtylamine est cédée de celle de la nitronaphtylamine.

Le sulfite d'ammoniaque transforme la nitronaphtaline en a thionaphtamique et naphthionique (§ 1731).

Dérivés sulfuriques de la naphtaline.

§ 1712. On connaît trois corps renfermant les éléments de la taline, plus ceux de l'acide sulfurique, moins les éléments de l'

Acide sulfonaphtaliq. $C^{20}H^8S^2O^6 = C^{20}H^8 + 2(SO^3,HO) - 2$

Acide disulfonaphtal. $C^{20}H^8S^4O^{12} = C^{20}H^8 + 4(SO^3,HO) - 4$

Sulfonaphtaline. . . $C^{40}H^{14}S^2O^4 = 2\,C^{20}H^8 + 2(SO^3,HO) - 4$

L'acide sulfonaphtalique et la sulfonaphtaline présentent e eux les mêmes rapports que l'acide phényl-sulfureux (acide s benzidique, § 1404), et le phénylure phénylsulfureux (sulfob zide, § 1407).

L'acide sulfonaphtalique et l'acide disulfonaphtalique se pro *sent* par la dissolution de la naphtaline dans l'acide sulfu

concentré; la sulfonaphtaline est un produit de la réaction de l'acide sulfurique anhydre.

Les dérivés chlorés, bromés et nitriques de la naphtaline donnent aussi naissance à des acides sulfonaphtaliques.

§ 1713. Acide sulfonaphtalique[1], naphtyl-sulfureux, hyposulfonaphtalique ou naphtyl-dithionique, $C^{20}H^{8}S^{2}O^{6} + 2$ aq. — Lorsqu'on dissout la naphtaline à 90° dans de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à saturation, et qu'on abandonne ensuite la masse à l'air, elle se concrète entièrement au bout de quelque temps; on peut enlever la plus grande partie de l'acide sulfurique libre en exprimant le produit entre du papier joseph; le produit se dissout complétement dans l'eau, si toute la naphtaline a été transformée.

On sature la liqueur acide par du carbonate de baryte, on concentre la liqueur neutralisée, et on la mélange avec le double de son volume d'alcool; celui-ci précipite le disulfonaphtalate de baryte à l'état pulvérulent, tandis que le sulfonaphtalate reste en dissolution et peut s'obtenir cristallisé par l'évaporation de l'alcool.

Pour extraire l'acide sulfonaphtalique, on précipite le sulfonaphtalate de baryte par l'acide sulfurique, on enlève l'excédant d'acide sulfurique au moyen du carbonate de plomb, et l'on précipite par l'hydrogène sulfuré le plomb dissous dans la liqueur; la liqueur filtrée est ensuite évaporée dans le vide, à consistance de sirop.

L'acide sulfonaphtalique est extrêmement soluble dans l'eau, l'essence de térébenthine et les huiles grasses, l'alcool, mais fort peu soluble dans l'éther. Par l'évaporation d'une dissolution aqueuse ou alcoolique, il se prend en une masse cristalline irrégulière et déliquescente. Sa saveur est fort acide, astringente et métallique. Soumis à l'action de la chaleur, il fond d'abord entre 85 et 90°; vers 120°, il noircit, et l'on commence à sentir une odeur de naphtaline. Chauffé plus fortement, il se boursoufle beaucoup, et laisse un charbon fort volumineux.

La solution aqueuse de l'acide sulfonaphtalique brunit par l'ébullition; on peut la décolorer en transformant l'acide en sel de ba-

[1] Faraday (1827), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXIV, 164. — Berzélius, *ibid.*, LXV, 290. *Répert. de Chimie*, 2e série, I, 5. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXII, 70; XXVIII. 30. — Wœhler, *ibid.*, XXXVII, 197. — Regnault, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXV, 87. — Laurent, *Revue scientif.*, XIII, 587.

ryte, décomposant celui-ci par l'acide sulfurique, et traitant la lution par un peu d'oxyde de plomb.

§ 1714. L'acide sulfonaphtalique est monobasique.

Les *sulfonaphtalates* sont solubles dans l'eau, et pour la part solubles aussi dans l'alcool. Ils ont une saveur amère, pre métallique.

Soumis à l'action de la chaleur, ils dégagent une quantité c dérable de naphtaline et du gaz sulfureux, en laissant un ré noirâtre de sulfate et de sulfure.

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en fines aiguilles inaltérab l'air; sa solution devient acide par l'évaporation. Soumis à la tillation sèche, le sulfonaphtalate d'ammoniaque fond, se dé pose et s'enflamme.

Le *sel de potasse*, $C^{20}H^{7}KS^{2}O^{6}$ + aq., s'obtient facilemen double décomposition, et cristallise en petites paillettes bla très-brillantes, inaltérables à l'air et peu solubles dans l'eau.

Le *sel de soude* ressemble au sel de potasse, et possède une saveur métallique.

Le *sel de baryte* renferme $C^{20}H^{7}BaS^{2}O^{6}$ + 2 aq., à l'état tallisé. On obtient ce sel en saturant par du carbonate de b la solution de la naphtaline dans l'acide sulfurique conce Cristallisé par le refroidissement d'une solution saturée à ch il se présente sous la forme de petites houppes cristallines o choux-fleurs; mais, par l'évaporation spontanée d'une dissol froide, il cristallise en paillettes irrégulières, qui se groupe forme de crêtes. Desséché, il attire promptement l'humidité de Il est peu soluble dans l'eau froide; 100 p. d'eau à 15° n'en d vent que 1,13 p.; à 100°, elles en dissolvent 4,76 p.; la ma partie du sel se dépose par le refroidissement d'une solution s à chaud. Il se dissout également dans l'alcool absolu et dans l'é

Le *sel de strontiane* est cristallisable.

Le *sel de chaux* cristallise difficilement. Bouilli avec de l nitrique, ce sel donne du sulfo-nitronaphtalate de chaux.

Le *sel de magnésie* s'obtient difficilement à l'état cristallisé.

Le *sel de zinc* est cristallisable.

Le *sel de nickel* s'obtient également à l'état cristallisé.

Le *sel de cuivre* cristallise en paillettes à peine verdâ renfermant de l'eau de cristallisation, qu'il perd en par l'air sec.

Le *sel de manganèse* et le *sel de fer* (ferrosum) sont cristallisables.

Le *sel de plomb*, $C^{20}H^7PbS^2O^6$, cristallise moins régulièrement que le sel de baryte. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en poussant des ramifications dans tous les sens, et en augmentant beaucoup de volume.

Si l'on fait bouillir avec de l'oxyde de plomb la solution du sel précédent, il se sépare, par le refroidissement, un *sous-sel* pulvérulent, contenant $C^{20}H^7PbS^2O^6, PbO$.

Avec un grand excès d'oxyde de plomb, on obtient un sel encore plus basique, $C^{20}H^7PbS^2O^6, 3\,PbO$, insoluble dans l'eau, et se ramollissant par la chaleur.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^7AgS^2O^6$, est assez soluble ; 100 p. d'eau à 20° dissolvent environ 10,3 p. ; par l'évaporation lente, le sel se dépose en paillettes micacées. La solution peut être portée à l'ébullition sans s'altérer.

Le *sel de mercure* qu'on obtient en dissolvant le bioxyde de mercure dans l'acide sulfonaphtalique est jaune et déliquescent.

1714°. Dans la préparation de l'acide sulfonaphtalique, par l'acide sulfurique concentré et la naphtaline, on obtient quelquefois outre l'acide disulfonaphtalique, un troisième acide, en petite quantité, qui se distingue de l'acide sulfonaphtalique en ce que le sel de baryte se décompose par la chaleur, sans brûler avec flamme, comme le sulfonaphtalate.

Suivant M. Faraday, ce troisième acide se produit surtout si l'on dissout 1 p. de naphtaline dans 2 p. d'acide sulfurique concentré, et qu'on chauffe très-fort la solution, sans cependant lui faire dégager de l'acide sulfureux. Lorsqu'on sature ensuite par le carbonate de baryte la solution aqueuse du produit, le *sel de baryte* du nouvel acide se précipite en même temps que le sulfate de baryte, et peut s'extraire de ce dernier par l'eau bouillante ; par l'évaporation de sa solution aqueuse, il se dépose sous la forme de petits cristaux durs, peu solubles dans l'eau et l'alcool. Chauffé sur la lame de platine, ce sel prend feu et continue de brûler comme de l'amadou. Il contient la même quantité de baryte que le sulfonaphtalate de baryte (Faraday, Berzélius).

Le *sel de potasse*, fort soluble dans l'eau et l'alcool, cristallise en paillettes.

Le *sel de plomb* ressemble beaucoup au sel de baryte. Si on le

décompose par l'hydrogène sulfuré, on obtient un acide en paillettes, douces au toucher, inaltérables à l'air, mais brunissant au soleil.

§ 1715. *Acide sulfonaphtalique chloré*[1], $C^{20}H^{7}ClS^{2}O^{6}$. — Quand on mélange 2 vol. d'acide sulfurique concentré avec 1 vol. de naphtaline chlorée et qu'on maintient la masse pendant un quart d'heure à 140°, au bain d'huile, on obtient un liquide transparent et brunâtre, qui ne change pas par le refroidissement, mais que l'addition de quelques gouttes d'eau transforme en une masse blanche et butyreuse, à peine cristalline. On étend celle-ci sur des briques poreuses pour faire absorber l'acide sulfurique excédant.

Lorsqu'on fait dissoudre le chlorure de naphtaline dans l'acide sulfurique fumant, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et la solution renferme une combinaison qui est probablement aussi l'acide sulfonaphtalique chloré (Laurent).

L'acide sulfonaphtalique chloré se dissout aisément dans l'eau et l'alcool; il fond, par la chaleur, en un liquide brunâtre, répand une odeur de naphtaline et se décompose.

Le *sel d'ammoniaque* constitue une masse non cristalline, très-soluble. Les solutions des sels ferreux et des sels d'argent forment, dans ce sel, des précipités caillebottés et solubles.

Le *sel de potasse* est peu soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *sel de baryte*, $C^{20}H^{6}BaClS^{2}O^{6}$, se présente en aiguilles microscopiques, d'un blanc mat et peu solubles.

Le *sel de cuivre* est bleuâtre et très-soluble.

Le *sel de fer* (ferrosum) est un précipité blanc floconneux.

Le *sel de plomb* constitue une poudre blanche presque insoluble.

Le *sel d'argent* forme un précipité blanc, caillebotté, un peu soluble dans l'eau, et se décomposant déjà à 100°.

§ 1716. *Acide sulfonaphtalique bromé*[2], $C^{20}H^{7}BrS^{2}O^{6}$. — Pour préparer ce composé, on chauffe de la naphtaline bromée avec de l'acide sulfurique de Nordhausen. Lorsque la dissolution est complète, on l'étend d'eau et on la neutralise par la potasse. Après avoir porté la liqueur à l'ébullition, on la filtre, pour séparer un peu de naphtaline bromée non attaquée, et on laisse refroidir

[1] Zinin (1843), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIII, 36.
[2] Laurent (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 392.

Alors il se dépose une bouillie cristalline que l'on jette sur un filtre, et qu'on reprend par l'alcool bouillant, après l'avoir lavée un peu. Par le refroidissement, il se forme un dépôt cristallin de sulfonaphtalate bromé de potasse.

Ce *sel de potasse*, $C^{20}H^6KBrS^2O^6$, est incolore, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillants. Il cristallise en tubercules. Traité par l'acide nitrique bouillant, il se décompose, en donnant une dissolution qui, évaporée jusqu'à siccité, reprise par l'eau et neutralisée par la potasse, laisse déposer un sel jaune pulvérulent et peu soluble dans l'eau froide. Ce sel jaune s'enflamme lorsqu'on le chauffe en vase clos; il renferme donc probablement $C^{20}H^5(NO^4)KBrS^2O^6$.

Le sulfonaphtalate bromé de potasse, versé dans une dissolution de chlorure de calcium, donne un précipité blanc, si les liqueurs ne sont pas trop étendues; il présente la même réaction avec l'acétate de plomb. Il ne précipite pas les sels de magnésie, de manganèse, de cobalt, de nickel, de zinc, de mercure, d'argent.

Le *sel de baryte*, $C^{20}H^5BaBrS^2O^6$, s'obtient en versant le sel de potasse dans le chlorure de baryum. Si les dissolutions sont chaudes et peu étendues, il se forme un dépôt cristallin qui est peu soluble dans l'eau froide.

§ 1717. *Acide sulfonaphtalique bichloré*[1], $C^{20}H^6Cl^2S^2O^6$. — La naphtaline bichlorée se combine avec l'acide sulfurique dans les mêmes circonstances que la naphtaline chlorée. Elle donne ainsi un acide blanc, butyreux, très-soluble dans l'eau. Le bichlorure de naphtaline paraît donner le même acide par la dissolution dans l'acide sulfurique fumant.

Le *sel d'ammoniaque* de l'acide sulfo-bichloronaphtalique est fort soluble.

Le *sel de potasse* forme de petites aiguilles peu solubles.

Le *sel de baryte*, $C^{20}H^5BaCl^2S^2O^6$, forme de petites aiguilles brillantes, peu solubles.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^5AgCl^2S^2O^6$, est moins soluble que le sel de potasse, et cristallise en paillettes incolores.

§ 1718. *Acide sulfonaphtalique bibromé*[2], $C^{20}H^6Br^2S^2O^6$. — On prépare ce composé en chauffant de la naphtaline bibromée avec de l'acide sulfurique fumant. On étend d'eau, on neutralise par la

[1] Fisis (1844), *loc. cit.*
[2] Laurent (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 393.

potasse, on fait bouillir, on filtre pour séparer la naphtaline b bromée non attaquée, et l'on fait cristalliser par le refroidissemen Ensuite on fait dissoudre le sel dans l'alcool bouillant, on filtre ra dement, puis on fait cristalliser.

Ce *sel de potasse* renferme $C^{20}H^{5}KBr^{2}S^{2}O^{6}$.

Le *sel de baryte*, $C^{20}H^{5}BaBr^{2}S^{2}O^{6}$, se prépare en versant le précédent dans une dissolution bouillante et très-étendue de ch rure de baryum. Il se forme, par le refroidissement, un dépôt conneux composé d'aiguilles microscopiques.

§ 1719. *Acide sulfonaphtalique trichloré*[1], $C^{20}H^{5}Cl^{3}S^{2}O^{6}$. — Po préparer cet acide, on fait dissoudre à chaud de la naphtaline chlorée dans de l'acide sulfurique fumant. Lorsque la dissoluti est achevée, on l'étend d'eau et on la neutralise par la potasse. Il forme immédiatement un abondant précipité gélatineux; on port tout à l'ébullition, et l'on filtre. Par le refroidissement, la liqu même très-étendue, se prend en une masse gélatineuse et translu qui, au microscope, offre des aiguilles d'une longueur et d'u ténuité extraordinaires. C'est l'enchevêtrement de ces longs filam qui donne au sel de potasse la consistance gélatineuse. Après av jeté ce sel sur un filtre, on le lave à l'eau froide, puis on le fait soudre dans l'eau bouillante, et on le verse dans de l'acétate plomb; il se forme un précipité blanc gélatineux, composé d guilles microscopiques; ce précipité, lavé et décomposé par l'ac sulfurique, donne une dissolution qui se prend, par le refroidis ment, en une gelée opaque, composée d'aiguilles microscopiqu c'est l'acide sulfonaphtalique trichloré.

Pour le purifier, on le dessèche, puis on le fait dissoudre d l'alcool bouillant, et l'on filtre, s'il est nécessaire. Il se dépose a sous la forme d'une bouillie cristalline.

Cet acide, versé dans différentes dissolutions salines, se comp d'une manière très-remarquable : il décompose les chlorures baryum, de calcium, les sulfates de magnésie, de nickel, cuivre, les nitrates, ainsi que les sulfates de potasse et de soude.

Le *sel d'ammoniaque* est très-soluble dans l'eau et dans l'am niaque. Il donne avec le chlorure de baryum, à froid et en solution très-étendue, un précipité gélatineux; à chaud, le t reste limpide, mais le sel cristallise par le refroidissement en

[1] LAURENT (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 394.

illes microscopiques. Avec le chlorure de calcium, en dissolu- chaude et étendue, il produit une gelée translucide, semblable l'empois d'amidon, gelée qui ne se forme que par le refroidis- ment. Avec le sulfate de magnésie, il se comporte comme avec chlorure de calcium.

Le *sel de potasse* forme des paillettes opaques et microscopi- . Il est très-soluble dans l'eau bouillante et presque insoluble l'eau froide. L'alcool bouillant n'en dissout qu'une très-petite tité.

Le *sel de baryte*, $C^{20}H^4BaCl^3S^2O^6$, se prépare en décomposant une lution bouillante et très-étendue de chlorure de baryum par de potasse et filtrant rapidement, si c'est nécessaire. Il exige être 3 à 400 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre.

Le *sel de cuivre ammoniacal*, $C^{20}H^4CuCl^3S^2O^6$, 2 NH^3 + 4 aq., se are en versant du sulfate d'ammoniaque dans de l'acétate de re, ajoutant de l'ammoniaque et chauffant. Par le refroidisse- t, la dissolution se prend en une masse gélatineuse, filamen- e, semblable aux matières mycodermiques qui se déposent des lutions tartriques. Ce sel lavé possède une couleur bleu-lilas, passe au bleu par la dessiccation; on ne peut doser l'eau qu'il erme, par la dessiccation, sans dégager en même temps de l'am- iaque.

§ 1720. *Acide sulfonaphtalique quadrichloré*[1], $C^{20}H^4Cl^4S^2O^6$. — le prépare en traitant à chaud la naphtaline quadrichlorée l'acide sulfurique fumant. Lorsque la dissolution est achevée, étend d'eau, on neutralise par la potasse, on porte à l'ébullition l'on filtre rapidement. Par le refroidissement, le sel de potasse dépose sous la forme de flocons blancs cristallins; on jette ce sel un filtre, on le lave et on le dessèche.

Ce *sel de potasse*, $C^{20}H^3KCl^4S^2O^6$, est presque insoluble dans l'eau ide, peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'al- l bouillant dont il se sépare sous la forme de sphères micros- piques. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas l'acétate de ryte, mais l'addition de l'eau fait prendre le liquide en une sse gélatineuse.

§ 1721. *Acide sulfonaphtalique nitré*, sulfo-nitronaphtalique ou ni- o-sulfonaphtésique[2], $C^{20}H^3(NO^4)S^2O^6$. — Lorsqu'on traite la nitro-

[1] LAURENT (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 397.
[2] LAURENT (1843), *Revue scientif.*, XIII, 588

naphtaline par l'acide sulfurique fumant, à l'aide de la chaleur, on obtient une dissolution rouge, qui passe peu à peu au brun. Qu on verse de l'eau dans cette dissolution, il se précipite plus moins de nitronaphtaline non attaquée. On obtient des sulfo-ni naphtalates en saturant la liqueur avec des carbonates.

L'acide sulfo-nitronaphtalique se produit aussi par l'action l'acide nitrique sur l'acide sulfonaphtalique.

Il forme des paillettes rhomboïdales microscopiques.

Le sulfhydrate d'ammoniaque paraît le transformer en acide phthionique (§ 1734).

Les *sulfo-nitronaphtalates* entrent en ignition lorsqu'on chauffe en vase clos.

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en aiguilles.

Le *sel de potasse* forme, par l'évaporation spontanée, des taux irréguliers.

Le *sel de chaux*, $C^{20}H^6Ca(NO^4)S^2O^6$, est assez soluble dans et l'alcool.

Acide sulfonaphtalique binitré[1], $C^{20}H^6(NO^4)^2S^2O^6$. — Il se pro par l'action prolongée de l'acide nitrique sur l'acide sulfonaph lique.

Son *sel d'ammoniaque*, $C^{20}H^5(NH^4)(NO^4)^2S^2O^6$, cristallise en guilles jaunes. Le sulfhydrate d'ammoniaque décompose ce sel, produisant un dépôt de soufre et un acide particulier (*acide ni naphtionique ?*).

§ 1722. Acide disulfonaphtalique[2], thionaphtique ou hypo fonaphtinique, $C^{20}H^8S^4O^{12}$. — Dans l'action de l'acide sulfur sur la naphtaline, l'acide sulfonaphtalique n'est pas toujour seul produit : il se forme en outre en petite quantité un sec acide, qui renferme une quantité d'acide sulfurique anhy double de celle qui est contenue dans l'acide sulfonaphtalique. P effectuer la séparation des deux acides, on sature par du ca nate de baryte, à peu près à la moitié seulement, la liqueur duite par la dissolution de la naphtaline dans l'acide sulfur concentré, et préalablement étendue d'eau; de cette manière se dépose principalement du sulfonaphtalate de baryte; on c plète ensuite la saturation par le carbonate de baryte, on c

[1] Laurent (1850), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXI, 537.

[2] Berzelius (1837) *loc. cit.* — Laurent, *Compt. rend. des trav. de Chim.* 1849, p.

la solution au bain-marie, et l'on y verse 2 à 3 fois son vo- l'alcool; le disulfonaphtalate se dépose alors sous la forme istaux grenus. On décompose ce sel de baryte par l'acide que, on enlève l'excédant d'acide sulfurique au moyen de e de plomb, et l'on fait passer un courant d'hydrogène sul- ns la liqueur filtrée pour précipiter le plomb.

olution aqueuse de l'acide disulfonaphtalique se dessèche : vide en une masse lamellaire, colorée en brun, d'une sa- cide et amère. Ce produit devient humide à l'air, en se colo- vantage; il se dissout aussi dans l'alcool.

23. Les *disulfonaphtalates* ressemblent beaucoup aux sul- talates; ils sont fort solubles dans l'eau, mais, en général, solubles que ces derniers dans l'alcool. Ils ont une saveur un peu métallique; ils supportent une température élevée décomposer; par une très-forte chaleur, ils dégagent des s de naphtaline et un peu de gaz sulfureux.

ide disulfonaphtalique étant bibasique, ses sels neutres se ntent par la formule générale :

$$C^{20}H^{6}M^{2}S^{4}O^{12}.$$

el d'ammoniaque s'obtient, par l'évaporation spontanée, sous e d'une masse blanche et grenue; sa solution devient acide évapore à chaud.

el de potasse est grenu et peu soluble dans l'alcool.

el de soude cristallise difficilement; il est assez soluble dans l.

el de baryte, $C^{20}H^{6}Ba^{2}S^{4}O^{12}$, est peu soluble dans l'eau, même nte; et s'obtient, par l'évaporation de sa solution aqueuse, forme d'une masse non cristalline. Il est très-peu soluble alcool.

el de plomb, $C^{20}H^{6}Pb^{2}S^{4}O^{12} + 4$ aq., ressemble beaucoup au baryte; il est fort soluble dans l'eau, mais presque insoluble alcool. Le sel séché à 100° renferme encore 4 atomes = 6, d'eau, qui ne se dégagent qu'à 220°.

24. Sulfonaphtaline[1], $C^{40}H^{14}S^{2}O^{4}$. — Lorsqu'on dirige les s de l'acide sulfurique anhydre sur de la naphtaline en fusion, s en les absorbant, se convertit en un liquide sirupeux d'un uge; il se produit alors de la sulfonaphtaline, si l'on emploie,

[1] ius (1837), *loc. cit.* — Laurent, *Revue scientif.*, XIII, 587.

dans cette réaction, un excès de naphtaline. On dissout le produit dans l'eau : celle-ci sépare la sulfonaphtaline, ainsi que la naphtaline non attaquée. Pour purifier la sulfonaphtaline, on fait bouillir le produit avec de l'eau, jusqu'à disparition de toute odeur ; la sulfonaphtaline reste alors à l'état d'une masse onctueuse qui se concrète par le refroidissement. On la fait ensuite cristalliser dans l'alcool aqueux, qui en sépare une certaine quantité d'une autre matière étrangère [1], peu soluble dans ce liquide.

La sulfonaphtaline cristallise de sa solution alcoolique en mamelons fusibles à 70°, sans odeur ni saveur. Elle se concrète par le refroidissement en une masse transparente qui devient électrique par le frottement. Elle se décompose à une température élevée en émettant du gaz sulfureux. Elle n'est que fort peu soluble dans l'eau; elle se dissout mieux dans l'alcool bouillant qui la dépose, par le refroidissement, sous forme pulvérulente ou en gouttes limpides.

Elle n'est pas attaquée par la potasse bouillante.

L'eau régale la dissout à l'ébullition sans la transformer en acide sulfurique.

§ 1725. Lorsqu'on fait agir sur la naphtaline un excès d'acide sulfurique anhydre, il se produit, outre de petites quantités d'acide sulfonaphtalique et d'acide disulfonaphtalique, un troisième acide que Berzélius appelle *acide sulfoglutinique* (ou hyposulfoglutinique). Si l'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, qu'on neutralise la liqueur acide par du carbonate de soude et qu'on évapore le produit, il s'en sépare du sulfoglutinate de soude sous la forme d'une masse poisseuse. On sépare par la cristallisation le sulfate et le carbonate de soude et l'on mélange l'eau-mère, ainsi que le sel poisseux dissous dans un peu d'eau, avec un excès d'acide chlorhydrique concentré, de manière à précipiter l'acide sulfoglutinique.

C'est un corps visqueux, semblable à la térébenthine, et de couleur brune. On le dessèche à 50° pour chasser tout l'acide chlorhydrique, on le dissout dans l'ammoniaque aqueuse, et on y ajoute une solution d'acétate de plomb bouillante et très-étendue ; il se produit ainsi un précipité emplastique, brun jaunâtre, renfermant un corps résinoïde ; le sulfoglutinate de plomb reste en dissolution. La dissolution incolore, filtrée et évaporée, donne ce sel à l'état

[1] Berzélius donne à cette matière le nom de *sulfonaphtalide* ($C^{20}H^{10}SO^2$) ; elle ne paraît être que de la naphtaline contenant un peu de sulfonaphtaline.

pureté; on en sépare l'acide à l'aide de l'hydrogène sulfuré. L'acide sulfoglutinique constitue, à l'état sec, une masse dure, euse et non cristalline, d'une teinte jaunâtre; sa saveur est aci-e, un peu amère; il se dissout aisément dans l'eau et l'alcool, ins facilement dans l'éther. Sa solution aqueuse, moyennement ncentrée, devient laiteuse par l'addition de l'acide chlorhydrique, lépose peu à peu des gouttes gluantes, incolores et transparentes.

Composés congénères de la naphtaline.

§ 1725e. *Paranaphtaline*[1], ou anthracène, $C^{30}H^{12}$(?) — Si l'on tionne les produits de la distillation du goudron de houille, obtient, comme produit moyen, une matière huileuse qui ren-me en dissolution de la naphtaline et de la paranaphtaline; on roidit l'huile brute à 10° au-dessous de zéro, et l'on jette sur un ge le dépôt cristallin que l'on obtient ainsi; après l'avoir bien primé, on le traite par l'alcool, qui dissout la naphtaline et le te de la matière huileuse, en laissant la paranaphtaline presque t entière. On purifie cette dernière par deux ou trois distilla-ns.

La paranaphtaline fond à 180°, et ne bout qu'à une température périeure à 300°; elle se condense, par la sublimation, en cris-x lamelleux et contournés, sans forme déterminable. La den-é de sa vapeur, prise à 450°, a été trouvée égale à 6,741. Elle est oluble dans l'eau, et se dissout à peine dans l'alcool; l'essence térébenthine est son meilleur solvant.

L'analyse de la paranaphtaline a donné les résultats suivants :

	Dumas et Laurent.			Composition de la naphtaline.
Carbone.	92,04	92,34	92,70	93,74
Hydrogène. . . .	5,96	5,82	6,37	6,26
				100,00

D'après ces analyses, la paranaphtaline semble être isomère de naphtaline.

M. Laurent a décrit plusieurs dérivés de la paranaphtaline. Le lore attaque lentement ce corps, avec dégagement d'acide chlor-drique; pour que l'action soit complète, il faut le pulvériser, l'é-er en couche mince sur une capsule à fond plat, et placer celle-

[1] Dumas et Laurent (1832), *Ann. de Chim. et de Phys.*, L, 187. — Laurent, ibid., 220; LXXII, 415.

ci dans un flacon à large ouverture, dans lequel on fait ar courant de chlore sec. On laisse le gaz en contact avec le pendant quarante-huit heures; au bout de ce temps, on fait celui-ci avec de l'éther, qui dissout le dérivé chloré (*chloran nèse*), et l'abandonne, par l'évaporation spontanée, en lamelle gées, brillantes et jaunâtres; ces cristaux renferment $C^{30}H^{20}($

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud la paranap en se colorant en vert sale.

Quand on fait bouillir la paranaphtaline pendant quelques i avec de l'acide nitrique, il se dégage d'abondantes vapeurs ro l'on voit surnager une masse rougeâtre, composée en plus partie d'un dérivé nitrique $C^{30}H^{10}(NO^4)^2$. On la fait cristallis l'éther bouillant. Le dérivé nitrique (*nitrite d'anthracénèse*) cri en longues aiguilles jaune-orangé, insolubles dans l'eau, un lubles dans l'alcool bouillant, fort solubles dans l'éther à Chauffé doucement dans un petit tube, il donne un sublimé *naphtalèse, anthracénuse*) jaunâtre; si on le chauffe brusquer se décompose avec explosion. L'acide sulfurique le dissou colorant en brun. Une solution alcoolique et bouillante de l'attaque aussi en se colorant en brun rouge; les acides préc de la solution une matière brune.

M. Laurent a décrit deux autres produits (*trinitrite d'anthracénèse, nitrite d'anthracénèse*) dont la composition paraît pas suffisamment établie.

Lorsqu'on maintient en ébullition la paranaphtaline avec nitrique jusqu'à ce que la dissolution soit complète, et laisse refroidir la liqueur, elle se remplit, au bout de quelques l d'aiguilles fines, transparentes et presque incolores (*nitri draté d'anthracénose*). Ce corps est insoluble dans l'eau, p luble dans l'alcool et l'éther. Il est fusible, et cristallise, pa froidissement, en aiguilles. Lorsqu'on le maintient en fusi laisse dégager une matière floconneuse et cristalline (*anthrac* et donne un résidu de charbon. Chauffé brusquement d tube, il se décompose avec explosion. Il renferme probab $C^{30}H^9(NO^4)O^4$:

	Laurent.	Calcul.
Carbone. . . .	66,5	67,4
Hydrogène. . .	3,6	3,3
Azote.	5,8	5,2

§ 1725[b]. *Métanaphtaline.* — Pelletier et Walter[1] ont donné ce nom à un hydrogène carboné solide qui passe à la distillation des huiles, dans des appareils à gaz, avec les dernières portions appelées *matière grasse* par les fabricants.

Cet hydrocarbure, exprimé entre du papier buvard, et cristallisé plusieurs fois dans l'alcool fort, se présente sous la forme de lamelles incolores, nacrées, onctueuses au toucher, sans saveur, et une légère odeur de cire. Il n'éprouve aucune altération à l'air, à la lumière. Il fond à 70° et bout à 325°. Il est entièrement insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool ordinaire, très-soluble à chaud dans l'alcool absolu. L'éther, le naphte, l'essence térébenthine et d'autres hydrocarbures liquides le dissolvent encore mieux.

Il a donné à l'analyse :

	Pelletier et Walter.			Dumas[1].	Composition de la naphtaline.
Carbone. . .	92,43	92,30	92,59	92,1	93,74
Hydrogène. .	6,45	6,99	6,75	6,9	6,26
					100,00

L'acide sulfurique concentré charbonne à chaud la métanaphtaline, et ne paraît pas donner de combinaison. L'acide nitrique produit à chaud une matière résineuse.

Lorsqu'on fait passer du chlore sur la métanaphtaline en fusion, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient une matière résineuse, de couleur verdâtre, beaucoup moins soluble dans l'alcool absolu que la métanaphtaline.

§ 1725[c]. *Hydrocarbures des benzoates.* — Nous avons décrit, § 1512, deux hydrocarbures, isomères de la naphtaline, qui accompagnent la benzophénone dans la distillation sèche du benzoate de chaux.

[1] Pelletier et Walter (1838), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVII, 296. — Dumas, *Compt. rend. de l'Acad.*, I, 460; et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVIII, 301.

[1] M. Dumas donne à la métanaphtaline le nom de *rétistérène*, et pense qu'elle n'est pas isomère de la naphtaline.

NAPHTYLAMINE.

Syn. : azoture de naphtyle et d'hydrogène, naphtalidam, naphtalidine.

Composition : $C^{20}H^9N = NH^2(C^{20}H^7)$.

§ 1726. Cet alcali se produit par la réduction de la nitron taline sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque. On l'ob aisément, suivant M. Zinin[1], en mettant 1 p. de nitronaphtaline 10 p. d'alcool concentré, saturant le liquide par de l'ammonia puis par de l'hydrogène sulfuré. Lorsque toute la nitronaph s'est dissoute, et que la liqueur possède une couleur foncée vert sale, on l'abandonne pendant un jour ; il se dépose alors ques cristaux de soufre, l'odeur de l'hydrogène sulfuré disp presque entièrement, et l'on remarque une forte odeur ammo cale. On chasse l'alcool par la distillation, en enlevant les cri de soufre à mesure qu'ils se déposent, et cela jusqu'à ce qu résidu se sépare en deux couches : la couche inférieure de n tylamine impure est recouverte d'une dissolution de ce corps l'alcool faible. On sature le tout par de l'acide sulfurique, et purifie par plusieurs cristallisations le sulfate de naphtylam qui se dépose alors ; puis on sursature ce sel par de l'ammoni aqueuse, qui précipite la naphtylamine.

M. Piria prépare la naphtylamine en mettant à profit la fac avec laquelle les thionaphtamates (§ 1733) se métamorphose cet alcali. Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique étendu dans un lution de thionaphtamate de potasse, de soude ou d'ammonia et qu'on chauffe le mélange, il se forme, même avant l'ébullitio liquide, une bouillie cristalline ; si la solution est assez concen elle se prend en une masse de cristaux lamellaires, doués éclat argentin. Si l'on continue de chauffer, les cristaux se redi vent, et, par le refroidissement, ils se déposent de nouveau. O purifie par des cristallisations successives dans l'eau ou l'alcool obtient ainsi le sulfate de naphtylamine, qu'il suffit de di avec un excès de chaux éteinte, pour en extraire l'alcali.

La naphtylamine forme des aiguilles blanches, fines, soye et aplaties. Elle fond à 50°, bout à environ 300°, et distille

[1] ZININ (1842), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVII, 140 ; et en extrait, *Ann. der Ch u. Pharm.*, XLIV, 283. — PIRIA, Ann. de *Chim. et de Phys.*, [3] XXXI, 217.

ération. Son odeur est forte et désagréable, sa saveur est amère t piquante. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais très-so- ble dans l'alcool et l'éther. Conservée longtemps à 20 ou 25° s des flacons bouchés, elle se sublime en paillettes minces et ibles. Elle n'exerce aucune action alcaline sur le tournesol.

Elle s'altère légèrement à l'air en se colorant en violet. Elle se out aisément dans tous les acides, en donnant des sels blancs, ssirement très-bien cristallisés. L'ammoniaque la sépare de combinaisons.

e chlore sec n'altère pas la naphtylamine à la température aire; mais à chaud il produit une matière résineuse.

e sulfure de carbone réagit sur elle en produisant de la dinaph- ulfocarbamide (§ 120).

1727. Les *sels de naphtylamine* présentent une réaction carac- tique au contact du perchlorure de fer, du nitrate d'argent, chlorure d'or, et en général de tous les corps oxydants : ils ent par ces réactifs un précipité d'une couleur azurée très- e, qui peu à peu passe au pourpre; le précipité constitue un uit d'oxydation que M. Piria appelle *naphtaméine*. C'est une dre légère, d'une couleur pourpre foncée; elle est insoluble s l'eau, l'ammoniaque et la potasse caustique. L'acide sulfurique centré la dissout à froid, en produisant un liquide bleu qui res- ble à une dissolution d'indigo dans l'acide sulfurique. L'alcool dissout en petite quantité; l'éther la dissout aisément. Exposée action de la chaleur, elle se décompose en dégageantune vapeur matique qui a l'odeur de la naphtylamine, et en laissant du rbon. En passant à l'état de naphtaméine, la naphtylamine perd hydrogène et les éléments de l'ammoniaque.

e *chlorhydrate* de naphtylamine renferme $C^{20}H^{9}N$, HCl. Il cris- se d'une solution aqueuse en fines aiguilles, ayant l'aspect de iante; il est fort soluble dans l'alcool et l'éther. A l'état hu- de, il rougit promptement au contact de l'air; on ne peut pas purifier par des cristallisations répétées. Sous l'influence de la leur, il se volatilise en grande partie, en même temps qu'une tite portion se décompose; le produit sublimé se présente sous forme de flocons cristallins, légers et blancs comme de la neige; s cet état, il ne s'altère point à l'air.

M. Piria prépare le chlorhydrate de naphtylamine par la mé- hode suivante : on chauffe une solution aqueuse et assez concentrée

d'un thionaphtamate alcalin, jusqu'à ce qu'elle soit près de bouillir. Dans cet état, on y ajoute de l'acide chlorhydrique pur; ensuite on fait bouillir le mélange pendant quelques instants : si la solution est très-concentrée, il se forme, même à chaud, un dépôt cristallin composé de sulfate et de chlorhydrate de naphtylamine; dans ce cas, on ajoute de l'eau et l'on chauffe, jusqu'à ce que le dépôt soit entièrement redissous. On précipite ensuite tout l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum, on chauffe, et l'on filtre le liquide bouillant, pour le séparer du sulfate de baryte. Le chlorhydrate de naphtylamine cristallise, par le refroidissement, en longues aiguilles groupées autour d'un centre commun. Par l'addition de l'acide chlorhydrique concentré à l'eau-mère, une nouvelle quantité de ce sel cristallise.

Le *chloroplatinate* de naphtylamine est un précipité jaune, peu soluble dans l'eau froide, encore moins soluble dans l'alcool et l'éther; il cristallise sans altération par le refroidissement d'une solution aqueuse et bouillante.

Le *chloromercurate* est un précipité qui se produit avec le bichlorure de mercure et une solution alcoolique de naphtylamine. Le précipité est soluble dans l'alcool bouillant, et s'y dépose à l'état cristallin.

Le *nitrate* renferme $C^{20}H^{9}N, NHO^{6}$. La naphtylamine se dissout, dans l'acide nitrique faible et bouillant, en donnant un liquide incolore ou légèrement rougeâtre; la solution dépose, par le refroidissement, de petites paillettes brillantes de nitrate de naphtylamine.

L'acide nitrique concentré colore en violet foncé tous les sels de naphtylamine, et finit par les transformer en une poudre brune.

Le *sulfate neutre* contient $2\ C^{20}H^{9}N,S^{2}O^{6},2HO$. La naphtylamine se dissout dans l'acide sulfurique concentré, légèrement chauffé, en donnant un liquide limpide, qui se remplit instantanément de cristaux de sulfate neutre quand on y ajoute un peu d'eau. A l'état humide, ce sel rougit à l'air.

Le *phosphate* forme des aiguilles très-fines, fort solubles dans l'eau et l'alcool bouillant, et rougissant rapidement au contact de l'air; on l'obtient en mélangeant une solution alcoolique de naphtylamine avec une solution d'acide phosphorique ordinaire. Lorsqu'on emploie de l'acide phosphorique préalablement calciné, il se produit un précipité blanc et pulvérulent, fort peu soluble dans l'eau et l'alcool.

L'*oxalate neutre*, 2 $C^{20}H^{9}N$, $C^{4}O^{6}$, 2 HO, s'obtient en paillettes [illegible]ces, douées d'un éclat argentin, et groupées en étoiles. Soumis [illegible] distillation sèche, il donne, entre autres produits, de la dinaph-[illegible]carbamide (§ 120). — L'*oxalate acide*, $C^{20}H^{9}N$, $C^{4}O^{6}$, 2 HO [illegible]llise en mamelons blancs, solubles dans l'alcool et l'eau; il [illegible]écompose par la distillation sèche, et donne une poudre jaune-[illegible]âtre, insoluble dans l'alcool.

Dérivés nitriques de la naphtylamine.

1728. *Nitronaphtylamine*[1], $C^{20}H^{8}(NO^{4})N$. — En traitant la naph-[illegible]e binitrée par l'hydrogène sulfuré, M. Laurent a obtenu un [illegible]i rouge-carmin, fusant en vase clos sous l'influence de la cha-[illegible]. Ce corps était probablement la nitronaphtylamine.
[illegible]n peut admettre par analogie que c'est cet alcali que les agents [illegible]cteurs convertissent en azonaphtylamine (voy. § 1711).

[illegible]rivés *par réduction des dérivés nitriques de la naphtylamine.*

1729. *Azonaphtylamine*[2], ou seminaphtalidam, $C^{20}H^{10}N^{2}$. — [illegible]alcali se produit par la métamorphose de la binitronaphtaline. [illegible]-ci se dissout assez facilement dans l'alcool saturé d'ammo-[illegible]ne en formant un liquide cramoisi-foncé, qui, traité par l'hy-[illegible]ène sulfuré, perd peu à peu sa couleur, et, par la saturation [illegible]plète, devient d'un brun verdâtre. On le porte ensuite à l'é-[illegible]tion, et, de cette manière, il dépose beaucoup de soufre. Dès [illegible] tout le soufre est précipité, on y ajoute de l'eau, on fait bouil-[illegible]le nouveau et l'on filtre rapidement le liquide bouillant. Il s'y [illegible]e alors, par le refroidissement, une grande quantité d'aiguilles [illegible]ces et brillantes, d'un rouge cuivré[3]. Cette substance s'obtient [illegible]tat incolore, si on la fait alternativement cristalliser dans l'al-[illegible]l et dans l'eau. Elle se dépose de l'alcool en longues aiguilles [illegible]-brillantes.
[illegible]et alcali est peu soluble dans l'eau, fort soluble, au contraire,

[1] Laurent, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXI, 538.
[2] [illegible] 1844), *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIII, 29; LVII, 173.
[3] La coloration rouge de l'azonaphtylamine provient d'une matière étrangère beau-[illegible]p plus soluble dans l'alcool que la base elle-même. Cette matière colorante cristallise [illegible] l'eau en aiguilles très-fines et mates, qui, chauffées dans un tube, fondent en un liquide [illegible], et distillent ensuite sans faire *explosion*, mais en se décomposant en partie.

dans l'alcool et l'éther; sa solution est d'un jaune brunâtre, et s'altère promptement à l'air en se troublant et en se colorant davantage.

A l'état sec, il se conserve aisément. Il fond à 160°; chauffé au-dessus de 200°, il bout et passe à la distillation, tandis qu'une autre portion se décompose en se charbonnant.

Délayé dans l'acide sulfurique concentré, il se dissout avec une couleur violette foncée, qui se conserve des mois entiers sans changer d'aspect; mais l'addition de l'eau le transforme immédiatement en une masse blanc-rougeâtre et cristalline.

Sa solution alcoolique se décolore avec tous les acides aqueux, en produisant des magmas cristallins. L'ammoniaque l'en précipite sans altération.

§ 1730. L'azonaphtylamine forme de préférence des sels acides.

Le *bichlorhydrate* renferme $C^{20}H^{10}N^2$, 2 HCl. Pour l'obtenir, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique assez concentré, à une solution alcoolique, froide et concentrée de l'alcali, pendant qu'on le refroidit. Le mélange se prend alors en une bouillie de paillettes brillantes qu'on lave avec de l'alcool. La solution de ce sel s'altère à l'air en se colorant. On ne peut pas le sublimer.

Le *chloroplatinate* s'obtient sous la forme d'un poudre brun-jaunâtre, peu soluble.

Le *chloromercurate* cristallise en grosses lamelles fort solubles.

Le *bisulfate*, $C^{20}H^{10}N^2$, S^2O^6, 2 HO, obtenu par l'acide sulfurique étendu et une solution alcoolique d'azonaphtylamine, est une poudre blanche, peu soluble dans l'eau et l'alcool. Il cristallise en paillettes incolores, bien moins solubles dans l'eau que l'alcali libre.

Le *phosphate* forme des paillettes brillantes, plus stables que le bisulfate, peu solubles dans l'eau et l'alcool, et cristallisant dans ces liquides presque sans altération.

L'*oxalate* est une poudre blanche et cristalline, peu soluble dans l'eau, moins soluble encore dans l'alcool et l'éther. Une solution faite à l'ébullition le dépose par le refroidissement à l'état de paillettes brillantes.

Le *tartrate* cristallise en fines aiguilles, groupées sous forme de rayons. Ces aiguilles sont blanches, assez solubles dans l'eau et l'alcool, moins solubles dans l'éther. A l'état de dissolution, le sel se décompose, mais il se conserve mieux quand il est sec.

Dérivés sulfuriques de la naphtylamine.

731. On connaît deux acides isomères, l'*acide thionaphta-* et l'*acide naphthionique*, qui renferment les éléments de la ylamine et de l'acide sulfurique anhydre :

$$C^{20}H^{9}NS^{2}O^{6} = C^{20}H^{9}N + 2\ SO^{3}.$$

acides se produisent soit par l'acide sulfurique et la dinaph- rbamide (§ 120), soit par l'acide sulfonaphtalique nitré et hydrate d'ammoniaque, soit enfin par la nitronaphtaline et le d'ammoniaque.

732. *Acide thionaphtamique*[1], $C^{20}H^{9}NS^{2}O^{6}$. — On l'obtient, à de sel d'ammoniaque, par l'action du sulfite d'ammoniaque nitronaphtaline.

chauffe, dans un ballon de verre placé sur un bain de sable, gramme d'alcool avec 200 grammes de nitronaphtaline ; e toute la matière est dissoute, on ajoute 1 kilogr. d'une on de sulfite d'ammoniaque, à la densité de 1,24, en conti- toujours de chauffer le mélange, et en le remuant de temps nps. Ce mélange prend d'abord une couleur rougeâtre, en- une teinte jaune qui se maintient jusqu'à la fin de l'opéra- Pendant l'ébullition du liquide, il se forme sur la paroi in- re du ballon une croûte abondante de lames cristallines très- es de bisulfite d'ammoniaque ; cette croûte s'épaissit de re que l'ébullition, au lieu de se faire régulièrement, est fré- ment interrompue par des dégagements instantanés de va- qui menacent de faire éclater le ballon. En essayant le li- , lorsque la couche cristalline est formée, on le trouve irement doué d'une réaction acide, et, dans ce cas, il faut rer en y ajoutant du carbonate d'ammoniaque en poudre, à ce que la liqueur soit devenue alcaline, et jusqu'à disso- complète des cristaux. Toutes les fois que des indices d'aci- e manifestent, il faut répéter la même opération. Si l'on ou- cette précaution, l'acide thionaphtamique, qui est l'un des paux produits de la réaction, serait en grande partie détruit, e formerait une grande quantité d'une matière résineuse, qui,

(1851), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXI, 217.

entravant la marche régulière de l'opération, rendrait encore plus difficile la préparation des autres produits.

Lorsqu'on emploie les quantités indiquées, l'opération est ordinairement terminée après huit heures d'une ébullition soutenue. Pour s'en assurer, on n'a qu'à verser une goutte du liquide dans un verre d'eau; si l'eau n'est pas troublée, on est certain que la nitronaphtaline a été entièrement attaquée.

Après ce premier traitement, le liquide obtenu se sépare en deux couches; la couche supérieure, plus abondante que l'autre, est une solution alcoolique des produits de la métamorphose de la nitronaphtaline; la couche inférieure est une solution aqueuse, saturée de sulfate d'ammoniaque et de l'excès du sulfite employé.

On décante la couche supérieure, on la concentre à feu nu dans une capsule jusqu'à ce qu'elle prenne une consistance huileuse, puis on l'abandonne dans un endroit frais pendant vingt-quatre heures. Le liquide se prend alors en une masse de cristaux lamellaires, d'un jaune orangé, qui constituent le sel ammoniacal de l'acide thionaphtamique. Le thionaphtamate d'ammoniaque ainsi obtenu peut être transformé en sel de potasse, qui sert à la préparation d'autres sels qu'on obtient facilement par double décomposition.

L'eau-mère dense et incristallisable dont on a séparé les cristaux de thionaphtamate d'ammoniaque, renferme le sel ammoniacal de l'acide naphthionique.

L'acide thionaphtamique ne peut pas s'obtenir à l'état libre. Si l'on essaye de l'isoler en traitant le thionaphtamate d'ammoniaque par un acide, il se dédouble en acide sulfurique et en naphtylamine; l'acide acétique lui-même détermine cette décomposition.

§ 1733. Les *thionaphtamates* sont tous solubles, cristallisés, et se ressemblent par l'aspect et la couleur. A l'état solide, ils se présentent en larges lames nacrées, de couleur rougeâtre et améthyste. Leurs solutions ne sont précipitées par aucun réactif; elles s'altèrent promptement au contact de l'air en se colorant en rouge-brun, surtout en présence des acides libres, et par l'action de la chaleur ou de la lumière. Les alcalis, au contraire, en augmentent la stabilité, même lorsqu'ils sont en quantité trop faible pour communiquer à la liqueur une réaction sensible aux papiers.

En distillant un thionaphtamate avec un excès de chaux éteinte,

ent de la naphtylamine, sous la forme d'un liquide huileux stallise par le refroidissement. Lorsqu'on fait bouillir un ıhtamate avec un acide, il se décompose, et l'on obtient un aphtylamine.

el d'ammoniaque cristallise en petites lames micacées de · rougeâtre, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Il est up moins stable que les autres thionaphtamates. Pour pu- produit brut obtenu par l'action du sulfite d'ammoniaque ıitronaphtaline, on le dissout dans le double de son poids ıouillante, et on le fait cristalliser. Pour prévenir la décom- ı du sel, il est utile d'ajouter à la solution quelques gouttes oniaque.

l de potasse, $C^{20}H^{8}KNS^{2}O^{6}$, s'obtient en faisant bouillir, avec ès de carbonate de potasse une solution de thionaphta- 'ammoniaque, jusqu'à cessation du dégagement de vapeurs ıiacales; par le refroidissement du liquide, le thionaphta- e potasse cristallise en larges lames nacrées et anhydres, blant à l'acide borique. Le sel est très-soluble dans l'eau rès-peu soluble dans les solutions de potasse caustique ou ɔonate de potasse, et à peine soluble dans l'alcool.

el de soude se prépare comme le sel précédent. Il est peu dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante; par ɔidissement, il cristallise en lames rougeâtres douées d'un icacé. Il est très-peu soluble dans une solution de carbonate de.

el de baryte, $C^{20}H^{8}BaNS^{2}O^{6} + 3$ aq., se prépare, par double ɔosition, en mêlant deux solutions concentrées et bouillantes ɔrure de baryum et de thionaphtamate de potasse. Par le issement, il cristallise en lames micacées d'une couleur rou-

els de chaux et *de magnésie* sont très-solubles.

l de plomb s'obtient en versant du nitrate de plomb, dans ution concentrée et bouillante de thionaphtamate de po- ı mesure que le liquide se refroidit, le thionaphtamate de se dépose en grains cristallins qu'on purifie par une se- cristallisation. Il est nécessaire que le thionaphtamate de soit en excès par rapport au nitrate de plomb; sans cela récipite un sel double qui paraît formé d'atomes égaux de et de thionaphtamate. Le thionaphtamate de plomb se pré-

sente sous la forme d'une poudre cristalline, légère, de couleur rougeâtre, très-peu soluble dans l'eau, et presque insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées et presque bouillantes de thionaphtamate de potasse et d'acétate de plomb aiguisé d'acide acétique, il se dépose par le refroidissement un sel double en lames allongées et groupées autour d'un centre commun. Il est nécessaire, dans cette préparation, que l'acétate de plomb soit en excès par rapport au thionaphtamate de potasse.

Ce sel double renferme atomes égaux d'*acétate et de thionaphtamate de plomb*. Il est peu soluble à froid, plus soluble à chaud. Son aspect est nacré et de couleur rougeâtre. Traité par l'acide sulfurique, il donne de l'acide acétique, et les produits ordinaires de la décomposition de l'acide thionaphtamique.

§ 1734. *Acide naphthionique*[1], ou sulfonaphtalidamique, $C^{20}H^{9}NS^{2}O^{6}$. — Cet acide est contenu à l'état de sel d'ammoniaque dans l'eau-mère, dont le thionaphtamate d'ammoniaque a été séparé. M. Piria l'isole en précipitant cette eau-mère par un acide.

Si l'on chauffe à 100° l'eau-mère qui contient le naphthionate d'ammoniaque, et qu'on y ajoute un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage de l'acide sulfureux provenant du sulfite d'ammoniaque, qui n'a pas pris part à la réaction, et en même temps l'acide naphthionique se précipite sous la forme d'une poudre cristalline d'un blanc rougeâtre. Dans cet état il contient une grande quantité d'une substance résineuse d'un rouge violacé, et des produits provenant de la décomposition de l'acide thionaphtamique. Pour le séparer de ces différentes substances, on le lave successivement à l'eau et à l'alcool, jusqu'à ce que le liquide passe tout à fait incolore; tout ce qui reste insoluble dans l'eau et l'alcool n'est que de l'acide naphthionique brut. Pour l'avoir parfaitement pur, on le convertit en sel de chaux ou de soude; on purifie le produit par des cristallisations répétées, et, lorsqu'il est devenu incolore, on le précipite par l'acide chlorhydrique pur en léger excès, et on lave l'acide précipité à l'eau et à l'alcool. L'acide naphthionique s'altérant aisément au contact de l'air, surtout lorsqu'il est humide, il convient d'opérer les lavages dans un appareil de déplacement, et d'employer pour cela de l'eau purgée d'air par l'ébullition.

[1] Piria, 1851, [illegible]

uivant M. Laurent[1], l'acide naphthionique se produit également l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide sulfonaphque nitré (§ 1721), ainsi que par la réaction de la dinaphtylbamide (§ 120) et de l'acide sulfurique concentré. Si l'on uffe légèrement la dinaphtyl-carbamide avec ce dernier acide, dégage de l'acide carbonique, et la liqueur, étendue d'eau, laisse ser de l'acide naphthionique.

récipité d'une solution chaude, l'acide naphthionique forme petits cristaux soyeux, blancs et légers, semblables à l'amiante. a ni odeur ni saveur, et rougit de papier de tournesol; il est à e soluble dans l'eau et dans l'alcool. Pour dissoudre une e partie d'acide naphthionique, il faut plus de 2000 parties à la température ordinaire. Il est plus soluble dans l'eau illante, et, par le refroidissement du liquide, il se dépose en aux aiguillés blancs et brillants, semblables aux cristaux qui orment dans une dissolution saturée de sulfate de chaux. ffé sur une lame de platine, il brûle en dégageant de l'acide areux, mêlé à une vapeur inflammable et aromatique, dont ur rappelle un peu celle de l'essence d'amandes amères; il e un abondant résidu de charbon.

l sature parfaitement les bases alcalines; avec les oxydes des aux pesants, il forme des sels doués de réactions acides.

Il déplace l'acide acétique des acétates, même à la température inaire.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant ne le dissout ni le décompose. L'acide sulfurique concentré le dissout, surtout chaud. La solution est limpide et incolore; elle est précipitée l'eau; elle peut être chauffée jusqu'à la température de 200° s se décomposer; à 220° environ, elle commence à noircir en ageant de l'acide sulfureux.

Une solution très-concentrée de soude caustique ne l'altère pas chaud.

L'acide naphthionique est promptement décomposé par les ps oxydants. Si l'on fait passer du chlore dans une solution un naphthionate, ce sel s'altère en se colorant en brun, ensuite se précipite une résine de la même couleur. Le bichromate de otasse agit à chaud, comme le chlore, surtout lorsqu'il est mêlé

[1] LAURENT, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXI, 537.

avec de l'acide sulfurique. L'acide nitrique concentré produit également une résine brune, semblable à celle formée par les autres corps oxydants.

§ 1735. Les *naphthionates* sont tous solubles et cristallisent facilement, surtout dans l'alcool faible.

Les solutions des naphthionates sont opalines, et, vues sous des angles différents, elles transmettent les plus belles nuances rouges, azurées et violacées. Ce phénomène est tellement sensible que, pour le produire, il suffit de dissoudre une partie de naphthionate de soude dans 200,000 parties d'eau.

Les acides minéraux décomposent les naphthionates en précipitant l'acide à l'état d'une poudre blanche et cristalline. L'acide acétique, versé dans une solution de naphthionate de soude, ne le précipite ni à chaud ni à froid; mais, versé dans une solution alcoolique du même sel, il en précipite partiellement l'acide naphthionique.

Les naphthionates chauffés présentent les mêmes phénomènes que l'acide libre, et laissent pour résidu du sulfate et une grande quantité de charbon.

Le perchlorure de fer produit, dans une solution de naphthionate de soude, un abondant précipité rouge-brique qui brunit lorsqu'on le chauffe. Le bichlorure de platine donne un précipité jaune clair; le nitrate d'argent, un précipité blanc cristallin. Le chlorure d'or colore d'abord la solution en pourpre, puis il se précipite de l'or réduit. Le bichlorure de mercure donne un précipité blanc, qui se dissout à chaud, et reparaît par le refroidissement du liquide. Par le sulfate de cuivre, la solution se colore en jaune, mais il ne se produit pas de précipité. L'acétate de plomb, le chlorure de baryum, le ferrocyanure de potassium jaune, le ferricyanure de potassium rouge, le sulfate de zinc, l'émétique, ne donnent pas de réactions visibles.

A l'état solide, les naphthionates ne s'altèrent pas sensiblement au contact de l'air, mais leurs solutions prennent une teinte rouge sous l'influence de l'air et de la lumière; dans l'obscurité elles ne se colorent pas.

Le *sel d'ammoniaque* est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et ne cristallise que difficilement.

Le *sel de potasse*, $C^{20}H^{8}KNS^{2}O^{6}$, est anhydre, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est très-peu soluble dans ces liquides addi-

le potasse, de sorte qu'on peut facilement obtenir le sel lvant de l'acide naphthionique brut dans une dissolution ·ée et bouillante de potasse caustique. Le sel cristallise par dissement. Il se présente en petites lames micacées, légère- ıorées.

! *de soude* renferme $C^{20}H^{8}NaNS^{2}O^{6} + 8$ aq. On le prépare lfant un mélange d'acide naphthionique brut et de carbonate le en poudre, avec un peu d'alcool faible. En filtrant la so- bouillante, et en la laissant reposer, on obtient le naph- e de soude cristallisé en beaux prismes volumineux, trans- et peu colorés. Pour le purifier, on le réduit en poudre, e lave, dans un entonnoir, avec une solution alcoolique et trée de soude caustique. On dissout le résidu dans l'alcool, écolore au charbon animal, et on le fait cristalliser plu- ois.

ıphthionate de soude cristallise en prismes rhomboïdaux du : monoclinique, avec les combinaisons oP. ∞ P. + P. Incli- des faces, ∞ P : ∞ P, dans le plan de la diagonale oblique axe principal, = 111° 55′; oP : ∞ P = 118° 56′, oP : + 5° 34′. Inclinaison de oP sur l'axe principal = 54° 17. Rap- e l'axe principal aux axes secondaires = 1 : 0,76047 : 2. Les cristaux sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, ıles dans l'éther. Ils se dissolvent fort peu dans les liquides ı. Ils perdent aisément 7 atomes d'eau, à une température ıre à 100°, mais ils ne laissent dégager le huitième atome qu'à ıviron.

el de baryte se prépare en dissolvant l'acide naphthionique :au de baryte, précipitant par un courant d'acide carbonique en excès, et évaporant la solution jusqu'à ce que le sel nce a cristalliser. On peut l'obtenir encore par double ɔsition. Cette dernière méthode est préférable, parce qu'elle ımmédiatement le sel assez pur. Elle réussit très-bien si l'on : 1 p. de chlorure de baryum, 2 p. de naphthionate de ristallisé, et 10 p. d'eau. Le naphthionate de baryte cris- le deux manières différentes, suivant la température du li- endant la formation des cristaux. Si l'on emploie une petite · d'eau, il se forme dans le liquide encore chaud de petites ıcacées, d'un blanc un peu violacé; si l'on étend la solution, · commence à cristalliser qu'après le refroidissement com-

plet, sous la forme de larges lames transparentes, rhomboïdales.

Le *sel de chaux*, $C^{20}H^{8}CaNS^{2}O^{6} + 8$ aq., se prépare en faisant bouillir l'acide naphthionique brut avec un lait de chaux, évaporant au bain-marie la solution filtrée, et abandonnant le liquide au repos. Il forme des cristaux volumineux d'une teinte rougeâtre, ordinairement hémitropes et terminés par des surfaces courbes. On le purifie en le lavant dans un entonnoir avec de l'alcool froid, qui dissout les matières résineuses; on dissout le résidu dans l'eau bouillante, on le traite par le charbon animal, et on le laisse cristalliser. Il se présente alors sous la forme de lames blanches imparfaitement transparentes, et d'un aspect gras. Les cristaux observés isolément sont incolores, mais, vus en masse, ils présentent une très-belle nuance rose; ils appartiennent au système monoclinique. (Combinaison de oP. ∞ P. + P, avec d'autres faces plus subordonnées. Inclinaison des faces, ∞P : ∞ P, dans le plan de la diagonale oblique *b* et de l'axe principal *a*, = 117° 4′; oP : ∞ P = 124° 19′; oP : + P = 120° 30′. Inclinaison de oP sur l'axe principal = 48° 38′. Rapport des axes, *a* : *b* : *c* :: 1 : 1,3553 : 1,6623). Ils sont très-solubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool. Ils sont sans action sur les couleurs végétales.

Le *sel de magnésie*, $C^{20}H^{8}MgNS^{2}O^{6} + 8$ et 10 aq., s'obtient aisément en faisant bouillir, pendant deux heures environ, un mélange d'eau, de 2 parties d'acide naphthionique brut et d'une partie d'hydrocarbonate de magnésie. On filtre et on laisse cristalliser. On purifie le sel par plusieurs cristallisations dans l'alcool faible.

Il cristallise sous deux formes, suivant la température sous l'influence de laquelle les cristaux se produisent. Dans les deux cas, il contient une quantité différente d'eau de cristallisation. Les cristaux qu'on obtient, par le refroidissement d'une solution concentrée, sont de longs prismes rhomboïdaux terminés par des sommets dièdres; ils renferment 8 atomes d'eau de cristallisation. L'eau-mère du sel précédent étant abandonnée dans le vide ou à l'évaporation spontanée, dépose des cristaux volumineux à 10 atomes d'eau, appartenant au système monoclinique. (Ces cristaux présentent les faces oP. ∞ P. ∞ P ∞. + P ∞. Inclinaison des faces ∞ P : ∞ P dans le plan de la diagonale oblique et de l'axe principal, = 76° 22; oP : ∞ P = 114° 57′; oP : + P ∞ = 102° 7′. Inclinaison de la face oP sur l'axe principal = 46° 57′. Rap-

t de l'axe principal à la diagonale oblique à la diagonale droite 1 : 0,8416 : 0,4837).

Le *sel de zinc* s'obtient en dissolvant dans une petite quantité u bouillante, 2 p. de naphthionate de soude et 1 p. de sulfate inc. Il cristallise par le refroidissement, en lames nacrées, qui l'aspect de la naphtaline. On le purifie par des cristallisations cessives dans l'alcool et dans l'eau. Il se présente alors en lames ngées, de forme rhomboïdale, transparentes, et colorées en ge. Il est très-soluble dans l'eau ; il se dissout aussi dans l'al- l anhydre, surtout à chaud, et cristallise, par le refroidissement, prismes courts, quadrangulaires. A 90°, il perd une partie de eau de cristallisation, et devient opaque. Chauffé à 150 ou , dans un courant d'air sec, il abandonne le reste de cette eau ; e température plus élevée, il se décompose.

Le *sel de cuivre* n'a pas pu s'obtenir. Lorsqu'on verse du sulfate uivre dans une solution de naphthionate de soude, le liquide olore fortement en rouge, mais on n'obtient aucun précipité; n y ajoute de l'alcool, il se forme un précipité cristallin de sul- de cuivre. Le liquide, évaporé dans le vide laisse un résidu ge brun, qui ne présente aucune trace de cristallisation ; le ré- , redissous dans l'eau, et traité par une solution de potasse tique, précipite du protoxyde de cuivre hydraté.

Le *sel de plomb* contient $C^{20}H^{8}PbNS^{2}O^{6} + 2$ aq. On le prépare faisant dissoudre à chaud du nitrate de plomb dans une solu- n concentrée de naphthionate de soude. Le naphthionate de mb cristallise, par refroidissement, en petites aiguilles courtes, geâtres. Il est un peu soluble dans l'eau, mais insoluble dans cool. Il s'altère par l'ébullition dans l'eau, et sa solution se co- e en rouge, en perdant peu à peu la propriété de cristalliser. Il git le tournesol.

Le *sel d'argent* renferme $C^{20}H^{8}AgNS^{2}O^{6} + 2$ aq. On le prépare versant une solution parfaitement neutre de nitrate d'argent s le naphthionate de soude. Le précipité blanc, qui se forme, redissout d'abord, ensuite il devient permanent, et prend l'as- ct d'une poudre blanche, légère et caillebottée, qui tantôt con- rve ces caractères, tantôt se transforme rapidement en petits istaux grenus, denses, et d'un éclat adamantin. Ce sel est un peu oluble dans l'eau, surtout à chaud. Le contact de la lumière le end grisâtre.

Si l'on traite ce sel par l'eau chaude, et qu'on y ajoute de l'a
moniaque, il se forme une solution parfaitement limpide et in
lore, qui, par le refroidissement, laisse déposer le *naphthion*
d'argent ammoniacal en cristaux grenus, d'un blanc grisâtre.
sel renferme $C^{20}H^{8}AgS^{2}O^{6}$, 2 NH^{3} + 2 aq.

Dérivés cyaniques de la naphtylamine.

1735[a]. Suivant MM. Cahours et Cloëz, la naphtylamine se co
po rte comme l'aniline (§ 1435) avec le chlorure de cyanogène

ACIDE OXYNAPHTALIQUE.

Composition : $C^{20}H^{6}O^{6} = C^{20}H^{5}O^{5}, HO$.

§ 1736. L'existence de deux acides chlorés que nous décri
plus loin conduit à admettre celle d'un acide non chloré, $C^{20}H$
qu'on obtiendrait probablement par l'oxydation de la naphta
dans les circonstances convenables.

Il est possible aussi que *l'alizarine*, la matière colorante ro
de la garance, soit identique à cet acide oxynaphtalique. (Vo
1753. APPENDICE).

Dérivés chlorés de l'acide oxynaphtalique.

§ 1737. On connaît deux acides chlorés dérivés de l'acide o
naphtalique :

Acide chloroxynaphtalique. . . $C^{20}H^{5}ClO^{6} = C^{20}H^{4}ClO^{4}.O$
HO

— perchloroxynaphtalique. $C^{20}H\ Cl^{5}O^{6} = C^{20}\ Cl^{5}O^{4}.O$
HO

Ces deux acides se produisent par l'action des alcalis sur
chlorures correspondants (§ 1741).

§ 1738. *Acide chloroxynaphtalique*[1], chloranaphtisique ou ch
ronaphtalique, $C^{20}H^{5}ClO^{6}$. — Après avoir fait bouillir le bichlor
de chloronaphtaline avec de l'acide nitrique, on verse de l'éth
sur la matière huileuse. Il s'en sépare alors du chlorure de ch
roxynaphtyle qu'on fait bouillir avec une dissolution alcoolique

[1] LAURENT (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXXIV, 26. *Revue scientif.*, XI
597.

:. On étend d'eau et l'on neutralise par un acide. Si la li-
est chaude et un peu étendue d'eau, il se dépose peu à peu
staux d'acide chloroxynaphtalique.

composé est jaune, inodore, insoluble dans l'eau. L'alcool
ner bouillant le dissolvent difficilement. Il entre en fusion à
nviron ; par le refroidissement, la partie fondue s'entoure
réseau d'aiguilles. Il forme des cristaux dont les extrémités
it toujours des angles rentrants, et peut distiller sans altéra-
Il est soluble dans l'acide sulfurique concentré, d'où l'eau
le précipiter.

st un réactif très-sensible pour découvrir la présence des al-
. Si l'on plonge un papier blanc dans sa dissolution alcoolique
étendue, et qu'on l'expose ensuite aux vapeurs ammoniacales,
nd à l'instant une couleur rouge plus ou moins foncée ; sous
pport, il peut rivaliser avec le papier de tournesol ou de cur-
n.

s *chloroxynaphtalates* sont des sels d'une grande beauté ; ils
colorés en jaune, en orangé ou en cramoisi. Ils sont en général
solubles ou insolubles dans l'eau.

: *sel d'ammoniaque*, $C^{20}H^4(NH^4)ClO^6$, cristallise en aiguilles
uses.

: *sel de potasse*, $C^{20}H^4KClO^6$, s'obtient en saturant par l'acide
roxynaphtalique une dissolution bouillante et un peu étendue de
sse dans l'eau ou l'alcool. Il se dépose alors un sel rouge-cra-
ii, cristallisé en aiguilles rayonnées, et peu soluble dans l'eau.

e *sel de baryte*, $C^{20}H^4BaClO^6$, s'obtient par double décomposi-
. Il cristallise en aiguilles soyeuses à reflet doré.

e *sel de strontiane* forme des aiguilles orangées.

e *sel de chaux* cristallise en aiguilles orangées.

e *sel d'alumine* est un précipité orangé.

e *sel de cadmium* forme un précipité vermillon qui, vu au mi-
icope, offre des aiguilles croisées.

e *sel de cobalt* est un précipité cramoisi qui devient brun par
lessiccation ; sous le brunissoir, il prend la couleur du ver-
on.

e *sel de cuivre* est un précipité cramoisi, cristallisé.

es *sels de fer* qu'on obtient par double décomposition avec le
ite ferreux et le sulfate ferrique, constituent des précipités
ns.

Le *sel de plomb* est un précipité gélatineux d'un rouge orangé.

Le *sel d'argent* est un précipité gélatineux d'un rouge de sang. Lorsqu'on le prépare à chaud, il forme un précipité cristallin carminé.

Le *sel de mercure* qu'on obtient par double décomposition avec le bichlorure de mercure, est un précipité rouge-brun.

§ 1739. *Acide perchloroxynaphtalique* [1] ou chloroxynaphtaléique, $C^{20}HCl^5O^6$. — Lorsqu'on traite par la potasse le chlorure de perchloroxynaphtyle, il se transforme immédiatement en une matière cramoisie très-belle. Si l'on verse un acide sur celle-ci, il s'en sépare une substance jaune, qui est l'acide perchloroxynaphtalique. On le fait cristalliser dans l'éther, et, après l'avoir recombiné avec la potasse, on le précipite de nouveau par un acide. On le purifie par la cristallisation dans l'alcool ou l'éther.

Lorsqu'on le met en contact avec la potasse et l'ammoniaque, il produit des *sels* rouges ou cramoisis qui sont insolubles dans l'eau; il paraît cependant que l'eau bouillante en dissout un peu. Pour les obtenir cristallisés, il faut neutraliser par les alcalis une dissolution de l'acide dans l'alcool bouillant.

Chlorure d'oxynaphtyle.

Composition : $C^{20}H^5ClO^4 = C^{20}H^5O^4, Cl$.

§ 1740. Le chlorure correspondant à l'acide oxynaphtalique n'a pas encore été obtenu, mais on en connaît deux dérivés chlorés.

Dérivés chlorés du chlorure d'oxynaphtyle.

§ 1741. M. Laurent a découvert deux composés qui représentent les chlorures des acides oxynaphtaliques chlorés; ces deux chlorures se transforment par les alcalis en ces derniers acides :

Dérivé monochloré. . $C^{20}H^4Cl^2O^4 = C^{20}H^4ClO^4 \left.\begin{matrix} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

— perchloré. . . $C^{20}Cl^6O^4 = C^{20}Cl^5O^4 \left.\begin{matrix} \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Ces composés se produisent par l'action de l'acide nitrique sur certains dérivés chlorés de la naphtaline

[1] Laurent (1843), *Revue scientif.*, XIII, 596.

orure de chloroxinaphtyle[1], ou oxichloronaphtalose, oxyde loroxénaphtose, $C^{20}H^{4}Cl^{2}O^{4}$. — Le bichlorure de chlorona-ine cristallisé est assez lentement attaqué par l'acide nitrique lant ; il devient jaune, et de plus en plus fusible. Si l'on arrête ation lorsque la matière jaune reste, par le refroidissement, la forme d'une huile très-épaisse, on obtient une dissolution le phtalique, ainsi qu'une huile jaune épaisse, où il se forme rpôt jaune et pulvérulent. Pour hâter la séparation de celui-ci, erse un peu d'éther sur l'huile jaune ; au bout d'un ou de deux s, on décante la solution éthérée, on jette le dépôt sur un r, et, après l'avoir lavé avec de l'éther, on le fait dissoudre s une grande quantité d'alcool bouillant. Par le refroidissement, y dépose des aiguilles de chlorure de chloroxynaphtyle.

Ce composé est jaune, insoluble dans l'eau, très-peu soluble s l'alcool et dans l'éther. Il se dépose de ces solvants sous la e d'aiguilles coudées. Il distille sans altération. L'acide sulfu-e concentré le dissout en se colorant en rouge acajou. L'acide ique bouillant le transforme en acide phtalique. Une dissolution solique de potasse le colore immédiatement en rouge cramoisi, donnant du chlorure de potassium et du chloroxynaphtalate de asse.

Chlorure de perchloroxynaphtyle[2], ou oxyde de chloroxénaph-se, $C^{20}Cl^{6}O^{4}$. — La naphtaline sexchlorée est très-difficilement iquée par l'acide nitrique bouillant; il a fallu à M. Lau-t trois à quatre jours d'ébullition pour en décomposer une ine de grammes. On finit par obtenir une substance résineuse e, qu'on traite par l'éther pour la purifier d'un peu de ma-e huileuse; puis on la fait bouillir avec de l'huile de pétrole. s que la température s'abaisse de quelques degrés au-dessous point d'ébullition, il se précipite de belles paillettes jaune d'or -éclatantes. On les reprend par l'huile de pétrole bouillante. l'état de pureté, ces cristaux constituent le chlorure de per-oxynaphtyle. Ce corps est insoluble dans l'eau et l'alcool. ther bouillant en dissout une petite quantité, qu'il abandonne, le refroidissement, sous la forme de paillettes légères, douées

[1] AUBERT (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXXIV, 35. *Revue scientif.*, XIII,

[2] AUBERT (1843), *Revue scientif.*, XIII, 395.

d'un grand éclat. L'acide nitrique bouillant le transforme probablement en acide trichlorophtalique.

La potasse et l'ammoniaque le convertissent en chlorure et en perchloronaphtalate.

Il entre en fusion à une température assez élevée, et se volatilise en grande partie sans altération.

ACIDE PHTALIQUE ANHYDRE.

Syn. : acide pyro-alizarique.

Composition : $C^{16}H^{4}O^{6}$.

§ 1742. Pour obtenir cet anhydride[1], il suffit de distiller l'acide phtalique. Il se sublime en belles aiguilles élastiques, dont la section est un rhombe de 52 et 128°. Il est peu soluble dans l'eau; par l'ébullition, il s'y dissout en régénérant de l'acide phtalique hydraté. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, fond à 105°, et cristallise, par le refroidissement, en une masse fibreuse.

Il se dissout complétement dans l'ammoniaque liquide en s'échauffant beaucoup, mais la dissolution ne fournit pas de phtalate d'ammoniaque par l'évaporation. On obtient une masse composée d'aiguilles fines et flexibles qui paraissent être l'acide phtalamique (§ 1751) ou le phtalamate d'ammoniaque.

Dérivés chlorés de l'acide phtalique anhydre.

§ 1743. *Acide trichlorophtalique anhydre*[2], $C^{16}HCl^{3}O^{6}$. — Il se produit par la distillation de l'acide trichlorophtalique. Il est incolore, et cristallise par la fusion en aiguilles. Il se combine avec l'ammoniaque en formant un sel qui précipite le nitrate d'argent en blanc.

Dérivés nitriques de l'acide phtalique anhydre.

§ 1744. *Acide nitrophtalique anhydre*[3], $C^{16}H^{3}(NO^{4})O^{6}$. — On l'obtient en sublimant l'acide nitrophtalique hydraté, à une douce chaleur, sous la forme de longues aiguilles blanches, très-peu so-

[1] LAURENT (1836), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXI, 114. *Revue scientif.*, XIII, 599. — MARIGNAC, *Ann. der Chem. u. Pharm*, XLII, 219.

[2] LAURENT (1843), *Revue scientif.*, XIII, 603.

[3] LAURENT (1841), *Revue scientif.*, VI, 96; XIII, 602

ubles dans l'eau; la section de ces aiguilles est un rhombe de 128° et 52°.

ACIDE PHTALIQUE.

Syn. : acide naphtalique, acide alizarique.

Composition : $C^{16}H^6O^8 = C^{16}H^4O^6, 2\,HO$.

§ 1745. Cet acide[1] se produit par l'action de l'acide nitrique sur la naphtaline, le bichlorure de naphtaline, l'alizarine et la purpurine.

L'acide nitrique bouillant attaque assez lentement le bichlorure de naphtaline; celui-ci finit cependant par se dissoudre en même temps qu'il se développe des vapeurs nitreuses, ainsi qu'un liquide très-volatil, irritant vivement les yeux, et que nous avons déjà décrit (§ 375). Si l'on évapore la dissolution pour chasser la plus grande partie de l'acide nitrique, il se dépose de l'acide phtalique qu'on fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau bouillante. L'eau-mère renferme de l'acide oxalique.

Dans la préparation des dérivés nitriques de la naphtaline, il reste dans les eaux-mères une petite quantité d'acide phtalique.

L'acide phtalique se présente sous la forme de lamelles réunies en groupes arrondis. Il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à la distillation, il se décompose en eau et en acide phtalique anhydre.

Par la distillation avec la chaux, il se décompose en acide carbonique et en benzine :

$$\underset{\text{Ac. phtalique.}}{C^{16}H^6O^8} = 2\,C^2O^4 + \underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^6}.$$

Dérivés métalliques de l'acide phtalique. Phtalates.

§ 1746. L'acide phtalique est bibasique, et forme en cette qualité deux espèces de sels :

Phtalates neutres. . . . . $C^{16}H^4M^2O^8 = C^{16}H^4O^6, 2\,MO$.

Phtalates acides. . . . . $C^{16}H^5M\,O^8 = C^{16}H^4O^6, \left.\begin{matrix}HO\\MO\end{matrix}\right\}$.

[1] LAURENT (1836), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXI, 113. *Revue scientif.*, VI, 92; IX, 31; XIII, 598. — MARIGNAC, *Biblioth. univers. de Genève*, XXXVI, 370, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLII, 215.

Le *sel d'ammoniaque acide*, $C^{16}H^{5}(NH^{4})O_{4}$, cristallise ordinairement en prismes terminés par des pyramides à 4 ou 8 faces, souvent aussi en tables hexagones. Les cristaux appartiennent au système rhombique. (Combinaison observée, oP. P. $\breve{P}$ ∞. Inclinaison des faces, o P : P = 112°; P : P = 133° 5o'; oP : $\breve{P}$ ∞ = 127°; $\breve{P}\infty$: $\breve{P}$ ∞ = 103° 3o'. Clivage facile, parallèlement à oP.)

Le sel est très-soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Distillé, il se décompose en eau et en phtalimide.

Le *sel de potasse neutre* cristallise en paillettes très-solubles.

Le *sel de soude* ressemble au sel de potasse.

Le *sel de baryte* cristallise en paillettes peu solubles qu'on peut obtenir en versant une solution concentrée de phtalate d'ammoniaque dans du chlorure de baryum.

Le *sel de zinc* s'obtient, par l'évaporation, sous la forme d'une poudre cristalline, à peine soluble dans l'eau froide.

Le *sel de plomb*, $C^{16}H^{4}Pb^{2}O^{8}$, s'obtient en paillettes blanches, par double décomposition, à l'aide de dissolutions bouillantes d'acétate de plomb et de phtalate d'ammoniaque.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{4}Ag^{2}O^{8}$, est une poudre blanche et cristalline qu'on obtient en précipitant une solution bouillante de phtalate d'ammoniaque par du nitrate d'argent. Il faut assez longtemps laver le précipité, car il retient opiniâtrement du nitrate d'ammoniaque. Il est assez soluble dans l'eau. Chauffé brusquement, il fait explosion; si on le chauffe avec précaution, il noircit, puis fond et se décompose.

Dérivé éthylique de l'acide phtalique. Éther phtalique.

§ 1747. *Phtalate d'éthyle*[1], $C^{16}H^{4}(C^{4}H^{5})^{2}O^{8}$. — Matière huileuse qu'on obtient en faisant bouillir l'alcool avec de l'acide phtalique et de l'acide chlorhydrique.

Dérivés chlorés de l'acide phtalique.

§ 1748. *Acide trichlorophtalique* ou chlorophtalisique[2], $C^{16}H^{3}Cl^{3}O^{8}$. — Il se produit par l'action de l'acide nitrique sur la naphtaline sexchlorée. Cette substance est très-difficilement attaquée par l'acide nitrique bouillant, et il faut une ébullition de trois ou quatre

[1] LAURENT (1836), *loc. cit.*
[2] LAURENT (1843), *Revue scientif.*, XIII, 603.

rs pour la décomposer. Le produit de la réaction étant étendu eau, il s'en sépare une matière résineuse renfermant du chlorure perchloroxynaphtyle (§ 1741), tandis que de l'acide trichlorophtalique reste en dissolution. La liqueur aqueuse se prend, par la concentration, en une bouillie blanche et cristalline. On jette celle-ci sur un filtre, et, après l'avoir exprimée à plusieurs reprises entre feuilles de papier, on la fait redissoudre dans l'eau bouillante. obtient ainsi, par le refroidissement, des grains cristallins. ux-ci sont très-solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et s l'éther, ainsi que dans les alcalis.

Ce corps se décompose par la distillation sèche en eau et en acide hlorophtalique anhydre.

Son *sel d'ammoniaque* précipite le nitrate d'argent en blanc.

Dérivés nitriques de l'acide phtalique.

1749. *Acide nitrophtalique*[1], $C^{16}H^{5}(NO^{4})O^{8}$. — Les eaux-mères venant de l'action de l'acide nitrique sur la naphtaline, et d'où ont déposées les nitronaphtalines, renferment de l'acide nitrophtalique qu'on sépare en évaporant la dissolution à consistance peuse, reprenant par l'eau, filtrant et évaporant de nouveau; dernières eaux-mères renferment aussi de l'acide phtalique.

L'acide nitrophtalique se dépose en tables rhomboïdales jaures qui dérivent d'un prisme monoclinique; mais ordinairement, par la troncature des angles aiguës du rhombe, ces tables viennent hexagonales ($oP : \infty P = 104°$; $\infty P : \infty P = 125°$ viron; $oP : \infty P\infty = 124°$); la plupart des cristaux sont hétropiques.

Il est assez soluble dans l'eau bouillante, mais peu soluble dans froide. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Lorsqu'on le chauffe légèrement dans un tube, il donne un sublimé d'acide nitrophtalique anhydre, ainsi que de l'eau; par un chauffement brusque, la masse se charbonne en développant des peurs nitreuses.

Le *sel d'ammoniaque neutre* contient $C^{16}H^{3}(NH^{4})^{2}(NO^{4})O^{8}$. Lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution d'acide trophtalique dans l'ammoniaque, il se dépose principalement des

[1] Laurent (1840), *Revue scientif.*, VI, 95; IX, 31; XIII, 602. — Marignac, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVIII, 1; et *Revue scientif.*, V, 370.

lamelles brillantes d'un sel acide, au milieu duquel on tro quelquefois des cristaux plus épais et moins larges d'un sel d'a moniaque neutre ; on peut les séparer à l'aide d'une pince. Ce d nier sel cristallise en prismes obliques à base rhombe, dont les gles obtus sont ordinairement tronqués ($oP : \infty P = 103°$; ∞ $\infty P = 127°$ environ). Il donne, avec le chlorure de baryum, m très-étendu et bouillant, un précipité blanc, cristallin; avec chlorures de strontium et de calcium, un précipité blanc qu se forme pas si la dissolution est étendue; avec le protonitra mercure, le nitrate d'argent et le nitrate de plomb, des précip blancs. Il ne précipite pas le sulfate de magnésie, le sulfate de le sulfate de cuivre.

Le *sel d'ammoniaque acide*, $C^{16}H^{4}(NH^{4})(NO^{4})O^{8} + 4$ aq. se pose lorsqu'on verse un peu d'acide nitrique dans la solution sel neutre. Il s'obtient ordinairement en prismes terminés par pyramides, et plus souvent en tables hexagones ou rhomboïd Il ne dégage pas d'eau par la dessiccation à 120°.

Si l'on chauffe ce sel jusqu'à ce qu'il commence à entrer en sion, il perd de l'eau et se transforme en nitrophtalimide.

Le *sel de baryte*, $C^{16}H^{3}Ba^{2}(NO^{4})O^{8}$, constitue une poudre lé blanc-jaunâtre, qui, séchée à 100°, ne renferme pas d'eau. Il entièrement insoluble, même dans un excès d'acide nitroph que bouillant. Il se décompose par une forte chaleur, sans f explosion.

Le *sel de plomb* neutre n'a pas pu être obtenu. Lorsqu'on v de l'acétate de plomb dans une solution de nitrophtalate d'am niaque, il se produit un précipité floconneux qui se transforme, l'ébullition, en une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau. C poudre constitue un *sous-sel*, $C^{16}H^{3}Pb^{2}(NO^{4})O^{8}$, 2 PbO.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{3}Ag^{2}(NO^{4})O^{8}$, est un précipité blanc, i luble dans l'eau. Il se décompose brusquement par une forte c leur, avec production de lumière.

AMIDES PHTALIQUES.

§ 1750. Les amides phtaliques renferment les éléments du ph late d'ammoniaque acide, moins de l'eau :

Acide phtalamique. .	$C^{16}H^{5}NO^{6}$	— $C^{16}H^{5}(NH^{4})O^{8}$	2 HO.
Phtalimide.	$C^{16}H^{4}NO^{4}$	$C^{16}H^{4}(NH^{4})O^{8}$	— 4 HO.
		Phtal. d'amm. acide.	

1 obtient les amides phtaliques, ainsi que leurs dérivés, par
on de la chaleur sur les sels d'ammoniaque correspondants, ou
a réaction de l'acide phtalique anhydre et de l'ammoniaque
le l'aniline).

1751. Acide phtalamique[1] ou phtalamide, $C^{16}H^{7}NO^{6}$. — L'a-
phtalique anhydre se dissout complétement dans l'ammoniaque
de en s'échauffant beaucoup; mais la dissolution ne donne pas
htalate d'ammoniaque par l'évaporation. On obtient une masse
posée d'aiguilles fines et flexibles qui se dissolvent dans l'eau
ii communiquant une légère réaction acide.

: corps perd de l'eau à 100 ou à 120° en se transformant en
limide, qui se sublime par une plus forte chaleur.

orsqu'on maintient en ébullition sa solution aqueuse pendant
que temps, on obtient par l'évaporation du phtalate d'ammo-
ne acide.

: *sel d'argent*, $C^{16}H^{6}AgNO^{6}$, s'obtient sous la forme d'un pré-
é blanc, lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans une solution
de phtalamique. Si l'on emploie des liqueurs bouillantes, le
ipité se compose de paillettes cristallines; il est entièrement
luble dans l'eau, fond par la chaleur, et se décompose sans
: explosion.

cide phényl-phtalamique[2] ou phtalanilique, $C^{16}H^{6}(C^{12}H^{5})NO^{6} =$
$H^{11}NO^{6}$. — Pour l'obtenir à l'état de pureté, on fait bouillir la
nyl-phtalimide avec de l'ammoniaque additionnée d'un peu
lcool; quand la dissolution est complète au bout de quelques
nutes, on neutralise par l'acide nitrique, pendant qu'elle est en-
e chaude. Il se produit alors, par le refroidissement, une belle
tallisation lamelleuse et irrégulière d'acide phényl-phtalamique.
Cet acide est très-peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout
ment dans l'alcool. Fondu légèrement avec de la potasse, il dé-
e de l'aniline; saturé d'ammoniaque, il précipite en blanc le ni-
te d'argent.

1752. Phtalimide[3] ou naphtalimide, $C^{16}H^{5}NO^{4}$. — Lorsqu'on
ille du phtalate d'ammoniaque acide, il se dégage de l'eau, et il

Marignac (1842), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLII, 219. — Laurent, *Revue
ntif.*, XIII, 601. — M. Marignac représente l'acide phtalamique par les rapports
$H^{7}NO^{5}$, mais il est probable que ce chimiste a analysé une matière déjà en partie
formée en phtalimide.

Laurent et Gerhardt (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 188.

Laurent (1836), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXI, 121. *Revue scientif.*, XIII, 600.

se sublime des lamelles très-légères de phtalimide; il ne reste pas de charbon dans la cornue.

La phtalimide est entièrement incolore, insipide, presque insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante la dissout un peu. Par le refroidissement elle cristallise en longues aiguilles. Elle est assez soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Ce dernier l'abandonne par l'évaporation spontanée sous forme de prismes à 6 pans, dérivant d'un prisme rhomboïdal dont les angles sont de 113°. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré; la dissolution étant étendue d'eau, il se dépose de l'acide phtalique.

Une dissolution bouillante et alcoolique de potasse la change en ammoniaque et en phtalate de potasse.

Une dissolution alcoolique de phtalimide ne précipite pas le nitrate d'argent; mais, si l'on y ajoute de l'ammoniaque, il se produit un dépôt blanc pulvérulent renfermant 41 p. c. d'argent. Lorsqu'on chauffe ce précipité, il fond en se boursouflant; il se forme d'abord une masse noire qui, par une plus forte chaleur, prend une belle couleur de cantharides verte et dorée; il se sublime en même temps de la phtalimide.

Phényl-phtalimide[1], ou phtalanile, $C^{16}H^4(C^{12}H^5)NO^4 = C^{28}H^9NO^4$. — L'aniline sèche se comporte comme l'ammoniaque avec l'anhydride phtalique. Lorsqu'on fait fondre un mélange d'acide phtalique anhydre et d'aniline, la matière se solidifie par le refroidissement. On la pulvérise, et on la traite par l'alcool bouillant pour la débarrasser de quelques matières étrangères qui la colorent. Il reste une poudre cristalline de phényl-phtalimide.

Ce corps s'obtient très-pur, si l'on distille le produit précédent, et qu'on dissolve la matière dans l'alcool bouillant; il s'y dépose alors en aiguilles. Il est fusible, ne se dissout pas dans l'eau, et donne de l'aniline par la potasse en fusion. Bouilli avec de l'ammoniaque, il se convertit en phényl-phtalamate d'ammoniaque.

Nitrophtalimide[2], $C^{16}H^4(NO^4)NO^4$. — Ce composé se produit lorsqu'on fait fondre le nitrophtalate d'ammoniaque acide.

[1] LAURENT et GERHARDT (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 188.
[2] LAURENT (1850), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXI, 537.

APPENDICE.

Principes colorants de la garance.

1753. Nous rattacherons aux combinaisons naphtaliques plu-
rs substances auxquelles la garance doit ses propriétés tincto-
es, quelques-unes de ces substances étant susceptibles de se
sformer en acide phtalique[1] (acide alizarique) sous l'influence
l'acide nitrique. Il est même probable que l'une d'elles, l'*aliza-*
e, représente l'acide oxynaphtalique (§ 1736) dont nous avons
admettre l'existence en considérant la composition des deux
des chlorés qu'on obtient par l'action de l'acide nitrique sur cer-
s dérivés chlorés de la naphtaline.

L'histoire des principes colorants de la garance est encore en-
ppée d'obscurité, et l'on est loin de connaître avec précision
relations chimiques qui rattachent entre elles les nombreuses
stances qui ont été obtenues avec cette racine. Le seul fait cer-
i qui paraît résulter des dernières expériences de M. Higgin[2], et
ticulièrement de celles de MM. Schunck[3] et Rochleder[4], à qui
doit de nombreuses recherches sur ce sujet, c'est que la partie
rante rouge, au lieu de préexister dans la garance, ne prend nais-
ce que par la métamorphose chimique d'une autre substance pres-
dépourvue de propriétés tinctoriales. Ceci est en harmonie avec
observations microscopiques de M. Decaisne, d'après lesquelles
acine fraîche contient, dans ses cellules, un liquide jaune et trans-
ent, qui devient rose au contact de l'air, après la lésion des
ois des cellules. La couleur jaune se fonce davantage quand les
ines vieillisent; elle prend alors au contact de l'air des nuances
es de plus en plus intenses. Les teinturiers savent aussi que la
nce, pour acquérir toute sa vigueur tinctoriale, a besoin de subir
commencement de fermentation.

[1] LAURENT et GERHARDT, *Compt. rend. des trav. de Chimie*, 1849, p. 220. — STRECKER et WOLFF, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 1.

[2] HIGGIN, *Philos. Magaz.* [3] XXXIII, 282. *Journ. f. prakt. Chem.*, XLVI, 1.

[3] SCHUNCK, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 175; LXXXI, 336; LXXXVII, 344.

[4] ROCHLEDER, *Journ. f. prakt. Chem.*, LV, 385; LVI, 85; en extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXX, 321; LXXXII, 205. — Ce chimiste présume que la matière orante (*morindine*) extraite par M. Anderson du *Morinda citrifolia* (famille des ru-
ées) n'est que de l'acide rubérythrique; il pense aussi que la *morindone* n'est que l'alizarine. (Voy. TROISIÈME PARTIE, *Matières colorantes*.)

M. Schunck donne le nom de *rubian* à une matière amère et cristallisable qui, suivant ce chimiste, produit les princi colorants de la garance. Sous l'influence des acides, des alcali des ferments, ce rubian se dédoublerait en une matière sucrée fermentescible (sucre incristallisable ?) et en alizarine ou en d'a substances colorées.

M. Rochleder prétend que le rubian de M. Schunck est une s tance impure, et que la garance renferme un principe cristallis l'*acide rubérythrique*, auquel reviendrait la propriété de se dédou en matière sucrée et en alizarine.

Les expériences sur lesquelles se fondent ces deux chimi me paraissent loin d'être satisfaisantes, car elles présentent contradictions si nombreuses qu'il m'a été impossible de me mer une opinion sur la question. Je suis donc obligé de donn la fois les deux versions, et de décrire séparément le rubia l'acide rubérythrique, dans l'espoir que le lecteur puisera cette description quelques renseignements pouvant servir à de velles recherches, plus exactes et plus complètes.

§ 1754. Rubian. — Il n'est pas aisé d'extraire cette substan l'état de pureté, car elle s'altère très-promptement, et ne préc aucune solution métallique, si ce n'est le sous-acétate de plo qui, ajouté à l'extrait de garance, précipite en même temps tres substances; il est surtout difficile de purifier le rubian d' substance (*chlorogénine*) qui a la propriété de donner une po verte par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique ou sulfurique[1]

[1] Suivant M. Schunck, c'est ce mélange de rubian et de chlorogénine qui consti la *xanthine* de M. Kuhlmann (*Bullet. de la Société industr. de Mulhouse*, I, Selon M. Rochleder, la xanthine serait de l'acide rubérythrique plus ou moins im

M. Kuhlmann prépare la xanthine en traitant la garance par l'alcool bouillant porant à sec, reprenant le résidu par l'eau, ajoutant un peu d'acétate de plomb, précipiter diverses matières étrangères, et traitant ensuite par l'eau de baryte qui p la xanthine combinée avec l'oxyde de plomb. Enfin il isole cette matière au mo l'acide sulfurique faible.

M. Runge l'obtient en épuisant la garance de Hollande par 16 fois son poids d' précipitant la liqueur par l'eau de chaux. Il décompose le précipité par l'acide ac tait bouillir la dissolution avec de la laine mordancée à l'alun, qui s'empare de la purine, évapore à sec, dissout le résidu dans l'alcool et le précipite par une diss alcoolique d'acétate de plomb. Enfin il lave le précipité à l'alcool et le décomp l'acide sulfhydrique.

M. Higgin épuise la garance par l'eau bouillante, précipite, par un peu d'acide furique, les matières qui se dissolvent difficilement dans l'eau, neutralise de nouv solution par le carbonate de soude, et la fait digérer à la température de 55° avec un

seul procédé qui donne des résultats satisfaisants consiste à
e à profit la grande affinité que le rubian présente pour les
nces poreuses, et en particulier pour le charbon animal. On
e la garance par l'eau chaude (8 à 9 litres d'eau par kilo-
me de racine), et l'on ajoute du charbon animal (60 grammes
ilogramme de garance) à l'extrait brun-jaunâtre, tant qu'il
ncore chaud. Après avoir bien agité le mélange, on laisse dé-
· le charbon, on décante la liqueur brune surnageante, et on
le charbon à l'eau froide, sur une toile ou sur un filtre, jusqu'à
ie les eaux de lavage ne se colorent plus en vert par l'ébulli-
avec de l'acide chlorhydrique. Puis on traite le charbon par
ol bouillant, on filtre bouillant, et l'on répète ces opérations
l'à ce que le charbon ne colore plus l'alcool en jaune. Toutefois
bian qu'on obtient par l'évaporation des extraits alcooliques
pas encore d'une pureté parfaite, et il convient de le traiter
econde et même une troisième fois par le charbon, ayant déjà
au premier traitement. La matière est suffisamment pure
ue sa solution alcoolique n'est plus colorée en vert par l'ébul-
avec un acide.

rubian constitue une masse dure, cassante, brillante et non
lline, semblable à de la gomme ou à du vernis desséché. En
nes minces, il est transparent et d'un jaune foncé; il est d'un
foncé en fragments plus gros. Il est fort soluble dans l'eau,
être déliquescent; il est un peu moins soluble dans l'alcool,
oluble dans l'éther, qui le précipite de sa solution alcoolique
a forme de gouttes brunes. Les solutions ont une saveur fort
e.

me qui précipite des traces d'alizarine et de rubiacine. Il enlève, par l'eau de ba-
acide sulfuriquequi reste dans la liqueur, et précipite enfin la xanthine par le sous-
de plomb. Elle peut être isolée par l'acide sulfhydrique.

M. Kuhlmann, la xanthine se présente sous la forme d'un extrait de couleur
, qui se dissout aisément dans l'eau et l'alcool, mais est presque insoluble dans
. L'acide sulfurique concentré donne dans les dissolutions aqueuses de xanthine,
cipité vert, insoluble dans l'eau. La xanthine a l'odeur de la garance; sa saveur
re et amère. Elle n'est pas volatile sans décomposition.

zin indique, comme caractéristique de cette matière, la propriété que possèdent
olutions d'être précipitées, à la température de l'ébullition, par les acides sul-
et chlorhydrique faibles. Le précipité est vert; il est insoluble dans l'eau. L'acide
e concentré dissout la xanthine en se colorant en jaune orangé; il la décompose
ition.

st M. Kuhlmann, la xanthine colore les étoffes mordancées en jaune orangé; sui-
Hizzin, elle ne possède que de faibles propriétés tinctoriales.

Voici la composition du rubian à 100°, déduction faite de 5,30 à 7,69 p. c. de cendres composées presque entièrement de carbonate de chaux :

	Schunck.				$C^{32}H^{16}O^{16} + aq.$
Carbone. . .	54,89	54,79	54,78	54,84	55,81
Hydrogène.	5,41	5,48	5,71	5,66	4,94
Oxygène. .	»	»	»	»	39,25
					100,00

M. Schunck représente ces nombres par les rapports $C^{56}H^{30}O^{12}$, qui ne présentent évidemment aucune garantie, puisqu'ils ont été obtenus avec une substance incristallisable et mélangée de parties minérales. On pourrait admettre plutôt la formule $C^{32}H^{16}O^{16} + aq$, qui jusqu'à un certain point rendrait compte des métamorphoses du rubian.

Chauffé vers 130°, le rubian fond, se boursoufle, dégage de l'eau, puis des vapeurs orangées composées principalement d'alizarine, et laisse un abondant résidu de charbon.

La solution aqueuse du rubian pur n'est pas précipitée par les acides ; elle ne l'est pas davantage par la plupart des solutions des sels métalliques, tels que l'acétate d'alumine, l'alun, l'acétate ferrique et ferreux, l'acétate de zinc, l'acétate et le sous-acétate de cuivre, l'acétate de plomb, le nitrate d'argent, le bichlorure d'étain, le nitrate mercureux et mercurique, le chlorure d'or. Mais elle est précipitée par le sous-acétate de plomb ; le précipité renferme 52,32—52,80 p. c. d'oxyde.

L'acide sulfurique concentré donne avec le rubian une liqueur rouge de sang, qui noircit par l'ébullition en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide nitrique n'y agit pas à froid, mais le mélange bouillant développe des vapeurs rutilantes, jaunit et contient ensuite de l'acide phtalique. Les acides phosphorique, oxalique, acétique et tartrique n'attaquent pas le rubian, même à l'ébullition.

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dilués, étant bouillis avec une solution aqueuse de rubian déterminent la précipitation de flocons orangés, tandis qu'un sucre incristallisable et fermentescible reste en dissolution. Suivant M. Schunck, les flocons jaunes sont un mélange de quatre substances [1] : ils renferment de l'aliza-

[1] Voy. § 1755, à l'article *Alizarine*, la manière dont M. Schunck opère la séparation de ces substances.

, une autre matière cristallisable (*rubianine*) et deux résines β. Il est probable que ces quatre substances ne se produisent toutes en même temps, et que deux ou trois d'entre elles ne t que des produits secondaires, résultant peut-être de la métarphose de l'alizarine ou donnant naissance à cette substance. Si prend pour base la formule que j'ai proposée plus haut pour ubian, on a l'équation suivante :

$$C^{32}H^{16}O^{16} + 2\,HO = C^{20}H^{6}O^{6} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Rubian. Alizarine. Glucose.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse de ian, celle-ci devient laiteuse, et dépose un composé de couleur une, tandis que la liqueur surnageante se décolore.

Ici les caractères des trois corps qui accompagnent l'alizarine :

a *rubianine* se dépose par le refroidissement de sa solution alcoolique sous la forme illes soyeuses de couleur citrine; elle est moins soluble dans l'alcool, mais plus le dans l'eau que l'alizarine. Elle ressemble beaucoup à la rubiacine (p. 495), elle s'en distingue par plusieurs caractères. Chauffée dans un tube de verre, elle nit un léger sublimé cristallin. Elle donne avec l'acide sulfurique concentré une solu- jaune qui noircit par la chaleur. L'acide nitrique, même concentré, la dissout à l'é- ion, mais sans la décomposer. Elle se dissout à chaud dans l'ammoniaque caus- et dans les carbonates alcalins, en donnant des liqueurs d'un rouge de sang; par pos, elle s'y dépose de nouveau sans altération. La solution ammoniacale donne précipités rouges avec le chlorure de baryum et le chlorure de calcium. Sa solution lique n'est pas précipitée par l'acétate de plomb neutre (ce réactif précipite la ru- ne en rouge foncé).

chée à 100°, la rubianine, a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Schunck.			$C^{20}H^{10}O^{10}$.
Carbone. . .	57,33	57,26	57,68	57,14
Hydrogène. .	5,52	5,51	5,15	4,76

. Schunck représente ces nombres par les rapports $C^{28}H^{17}O^{13}$. Je préfère la for- $C^{20}H^{10}O^{10}$, qui représente les éléments de l'alizarine plus 4 atomes d'eau. Mais il ait de nouvelles expériences pour décider la question.

a *resine α*, appelée aussi *rubirétine*, est brune, fond par la chaleur, et donne alors uirement un léger sublimé d'alizarine, ainsi qu'une huile brune. Elle se dissout les alcalis avec une couleur brun-rouge. Elle a donné à l'analyse :

	Schunck.		
Carbone. . .	67,87	68,19	68,70
Hydrogène..	5,04	5,07	5,38

ant M. Schunck, ces résultats s'exprimeraient par la formule $C^{14}H^{6}O^{4}$.

Enfin la *resine β*, dite aussi *vérantine*, constitue une poudre brun rougeâtre, sem- le à du tabac à priser ou à du café torréfié. Elle donne par la chaleur un sublimé ux, sans cristaux. Elle est soluble dans les alcalis. Elle renferme :

	Schunck.			$C^{40}H^{14}O^{14}$.
Carbone. . .	65,39	65,11	66,01	65,57
Hydrogène. .	4,11	4,15	3,99	3,82

M. Schunck représente ces nombres par la formule $C^{14}H^{5}O^{5}$. La formule $C^{40}H^{14}O^{14}$ ferme les éléments de l'alizarine *plus de l'eau*, $2\,C^{20}H^{6}O^{6} + 2\,HO$.

L'ammoniaque communique une couleur rouge de sang solution aqueuse du rubian, mais elle n'y exerce aucune action composante, même à l'ébullition.

Les alcalis fixes et bouillants décomposent le rubian. Lorsqu y ajoute de la soude caustique, elle le colore immédiatemen rouge de sang; si l'on verse un acide dans la liqueur, il se pré un précipité jaune-rougeâtre, tandis que la liqueur surnag devient presque incolore. Si l'on fait bouillir pendant que temps le mélange de soude et rubian, il se précipite une po pourpre foncé, composée principalement d'une combinaison soude et d'alizarine, insoluble dans la soude caustique; la liq alcaline, sursaturée par un acide, se décolore presque ent ment, en déposant des flocons orangés, composés principale d'alizarine, de résines α et β, ainsi que d'une nouvelle subst cristalline[1] (*rubiadine*); on trouve également en dissolution la liqueur la même substance sucrée, qui se produit par l'a des acides sur le rubian.

La chaux et la baryte précipitent en rouge foncé la solu du rubian; le précipité est soluble dans l'eau pure. Par l'éb tion, ces alcalis déterminent la même métamorphose que la so

La magnésie la colore en rouge foncé.

Le carbonate de chaux et le carbonate de baryte n'agi pas sur elle.

L'hydrate d'alumine, l'hydrate de peroxyde de fer et l'oxyde cuivre en extraient presque tout le rubian.

Les solutions alcalines du rubian ne réduisent ni les sels d gent ni les sels de cuivre, mais elles réduisent les sels d'or.

Le rubian éprouve une transformation semblable à celle qu font subir les acides et les alcalis, lorsqu'on l'expose à l'action d matière azotée particulière (*érythrozyme*) qui existe, sui M. Schunck, dans la racine de garance. Cette espèce de fer peut s'extraire si l'on délaye la garance dans de l'eau cha à 38°, et qu'on précipite l'extrait aqueux par de l'alcool; on obti alors une masse brune, ayant l'aspect de la caséine coagulée. Lo qu'on ajoute cette matière à une solution de rubian, celle-ci

[1] La *rubiadine* cristallise en aiguilles jaunes, sublimables, insolubles dans l'eau, p solubles dans l'alcool que la rubianine. L'acide sulfurique concentré la dissout avec couleur jaune. Les alcalis se comportent avec elle comme avec la rubianine. L'ac neutre de plomb ne la précipite pas.

Elle a donné à l'analyse : Carbone 71,22; hydrogène 4,83.

nd, dans l'espace de quelques heures, en une gelée tremblotante n brun clair, renfermant de l'alizarine, des matières résineuses et ntres produits de décomposition d'une nature peu connue [1]. Les

M. Schunck désigne ces produits sous les noms de *rubiafine*, de *rubiagine* et de *dipine*.

rubiafine est une substance cristallisant en paillettes jaunes, sublimables. La gine s'obtient en aiguilles microscopiques de couleur citrine; elle ressemble à la ine et à la rubiadine. Ces deux substances ont donné à l'analyse :

	Rubiafine.	Rubiagine.
Carbone. . .	69,30	68,10
Hydrogène. .	4,56	5,14

substances précédentes se rattachent aussi la *rubiacine* et l'*acide rubiacique* produisent, suivant M. Schunck, par l'action des sels ferriques sur la rubiafine.

rubiacine est le principe orangé que M. Runge avait admis dans la garance. Elle de très-belles tables ou des aiguilles très-brillantes, jaunes, semblables à l'iodure b. Chauffée dans un tube, elle donne une huile qui se concrète par le refroiment en une masse cristalline, en ne laissant que très-peu de charbon. On peut rs la sublimer sans altération. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante; l'al- dissout à chaud.

renferme :

Carbone. . .	67,01
Hydrogène. .	3,28

Schunck représente ces nombres par les rapports $C^3H^9O^{10}$, qu'il a remplacés ment par la formule $C^{32}H^{11}O^{16}$. Les deux formules me paraissent également con- ies.

rubiacine se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur jaune; on chauffer la solution sans qu'elle se décompose. L'acide nitrique concentré l'attaque dition. Lorsqu'on la dissout dans le chlorure ou dans le nitrate ferrique, elle une solution rouge brun qui jaunit par l'addition des acides, et dépose des flo- d'acide rubiacique.

le se dissout dans les alcalis avec une couleur pourpre; les acides en précipitent flocons jaunes. La solution ammoniacale précipite les chlorures de calcium et de m en rouge sale.

l'on ajoute de l'alumine hydratée à une solution alcoolique de rubiacine, l'alumine int en orangé, et la solution se décolore; le précipité aluminique se dissout aisé- dans la potasse caustique avec une couleur pourpre, et diffère en cela de la com- m correspondante de l'alizarine. Si l'on introduit une pièce d'étoffe mordancée l'eau bouillante, tenant en suspension de la rubiacine, l'étoffe se colore à peine.

cide rubiacique ne s'obtient pas à l'état cristallisé. L'hydrogène sulfuré le trans- de nouveau en rubiacine. Le sel qu'il donne avec la potasse cristallise en aiguilles r brique; il est soluble dans l'alcool; la solution est d'un rouge de sang. Elle pite la plupart des solutions métalliques. M. Schunck a trouvé dans ce sel de po- e :

Carbone. . .	51,50	51,82
Hydrogène. .	2,29	2,55
Potasse. . . .	13,16	

acide desséché à 100° a donné les nombres suivants :

Carbone. . . .	57,21	57,57
Hydrogène. . .	2,48	2,45

M. Schunck représente ces derniers nombres par les deux formules $C^{31}H^8O^{16}$ et H^9O^{17}.

e ne doute pas que des expériences plus complètes et plus précises ne réduisent con-

substances suivantes, à l'état putréfié, le blanc d'œuf, le caséum, la gélatine et la levûre de bière, n'altèrent pas sensiblement le rubian. La solution de l'émulsine, en agissant sur ce corps, produit à la longue un peu d'alizarine.

Le rubian n'est pas une matière colorante dans l'acception propre du mot; il colore à peine les tissus mordancés; il communique une légère teinte orangée aux tissus mordancés à l'alumine, et une teinte brunâtre aux tissus mordancés aux sels de fer.

§ 1754[a]. *Acide rubérythrique.* — Lorsqu'on fait une décoction de garance[1] avec de l'eau bouillante, et qu'on ajoute à l'extrait de l'acétate de plomb neutre, il se produit un précipité violet renfermant, suivant M. Rochleder, de l'alizarine, de la purpurine, une petite quantité de matière grasse, des traces d'acide rubérythrique, de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique.

Le précipité ayant été séparé à l'aide du filtre, on a une liqueur où le sous-acétate de plomb occasionne un nouveau précipité, contenant principalement de l'acide rubérythrique et un autre produit, l'*acide rubichlorique*[2]. On décompose ce précipité par l'hydrogène sulfuré, on enlève par le filtre le dépôt de sulfure, et on le lave; la liqueur filtrée renferme l'acide rubichlorique, une petite quantité d'acide phosphorique, d'acide citrique et d'acide rubérythrique

sidérablement le nombre des nouvelles substances que M. Schunck a obtenues, en même temps que l'alizarine, par la métamorphose du rubian. Il est très-probable que la composition de ces substances est étroitement liée à celle de l'acide phtalique.

[1] M. Rochleder a opéré sur de la garance du Levant.

[2] La plus grande partie de cet acide se trouve en dissolution dans le liquide déjà précipité par le sous-acétate de plomb. En ajoutant de l'ammoniaque à cette liqueur, on obtient un précipité d'abord rose, mais qui devient ensuite presque blanc : c'est du rubichlorate de plomb à l'état impur.

L'acide rubichlorique pur est incolore, insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool et dans l'eau; il est sans odeur et possède une saveur fade. Quand on évapore sa solution au contact de l'air, elle se colore en brun-jaunâtre, et laisse une masse gluante. Au contact des alcalis, l'acide rubichlorique se colore en jaune, mais les acides le rendent de nouveau incolore. Il ne précipite ni par l'eau de baryte ni par l'acétate de plomb neutre; le sous-acétate de plomb le précipite à peine, mais l'acétate de plomb ammoniacal y forme un précipité blanc volumineux.

Le même acide est contenu, suivant M. Willigk, dans les feuilles de la garance, et, selon M. Schwarz, dans les feuilles de l'aspérule odorante.

Lorsqu'on chauffe l'acide rubichlorique avec de l'acide chlorhydrique, la liqueur devient d'abord bleue, puis verte, et il se sépare une poudre vert foncé (*chlororubine*) en même temps qu'il se produit de l'acide formique. Cette poudre verte se dissout dans les alcalis avec une teinte rouge de sang, et se colore à l'air en violet en absorbant de l'ammoniaque et de l'oxygène (?); elle présente beaucoup de rapports avec la chlorogénine de M. Schunck, p. 490.

la colore en jaune. La plus grande partie de ce dernier acide : avec le sulfure de plomb; on l'en extrait par l'ébullition avec l'alcool. Pour purifier l'acide rubérythrique, M. Rochleder, cipite par la baryte la liqueur alcoolique concentrée, redissout el de baryte dans l'acide acétique étendu, reprécipite par le sacétate de plomb, et décompose par l'hydrogène sulfuré le de plomb délayé dans l'alcool. La solution alcoolique dépose, l'évaporation, des cristaux d'acide rubérythrique, qu'on reout dans une petite quantité d'eau bouillante.

L'acide rubérythrique se dépose sous la forme de prismes bes et soyeux. Il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble s l'eau bouillante, l'alcool et l'éther; les solutions sont colorées jaune orangé.

Séché à 100° ou dans le vide, l'acide rubérythrique renferme :

	Rochleder.
Carbone. . . .	54,54
Hydrogène. . .	5,16
Oxygène. . . .	40,30
	100,00

M. Rochleder représente les nombres précédents par les rapports $C^{40}O^{20}$, qui me paraissent inacceptables. Il est à remarquer que composition de l'acide rubérythrique est très-rapprochée[1] de le du rubian (Voy. p. 492).

L'acide rubérythrique se dissout dans les alcalis aqueux avec une leur rouge de sang foncée. Sa solution aqueuse est précipitée l'eau de baryte en flocons cerise foncé; avec le sous-acétate de mb, elle donne un précipité couleur de vermillon, contenant 44 p. c. d'oxyde. Lorsqu'on mélange avec de l'alun une soon aqueuse d'acide rubérythrique, et qu'on y ajoute ensuite ammoniaque, la liqueur se décolore, en même temps qu'il précipite une laque qui, lavée et séchée, présente une belle cou de vermillon.

Si l'on porte l'acide rubérythrique en ébullition avec une solua aqueuse de perchlorure de fer, elle se dissout avec une teinte -rouge foncée.

Lorsqu'on porte à l'ébullition la solution rouge de l'acide rubéique dans les alcalis aqueux, elle passe brusquement au pour-

[1] M. Rochleder est d'avis que le rubian n'est que de l'acide rubérythrique à l'état im; cependant la solubilité des deux substances dans l'eau froide n'est pas la même.

pre avec reflet violet; si l'on y ajoute alors un acide, elle pré pite de l'alizarine.

Cette dernière substance se produit aussi, en même temps qu'i matière sucrée, par l'ébullition d'une solution aqueuse de l'ac rubérythrique avec de l'acide chlorhydrique.

On remarque que la plupart des réactions attribuées à l'ac rubérythrique par M. Rochleder, sont les mêmes que celles du bian de M. Schunck.

§ 1755. *Alizarine*, matière colorante rouge ou acide lizari $C^{20}H^{6}O^{6} + 4aq.$ (?). — Ainsi qu'on vient de le voir, l'alizarine un des produits de la décomposition qu'éprouvent le rubia l'acide rubérythrique sous l'influence des acides, des alcalis et ferments. Elle a été obtenue pour la première fois par Robi et Colin[1], par le traitement direct de la garance d'Alsace.

Suivant ces chimistes, on la prépare de la manière suivan on met 1 kilogramme de garance en digestion avec 3 kilogram d'eau pure à 15 ou 20 degrés, et, au bout de 10 minutes, on p par une toile. Le liquide, abandonné à lui-même, dans un droit frais, se prend ordinairement en une espèce de gelée, q fait égoutter sur une toile très-fine. On lave à l'eau ce qui sur la toile, on l'exprime, et on le fait bouillir avec de l'alcool solu. On introduit ensuite le liquide fortement coloré dans cornue; on fait évaporer le cinquième environ de l'alcool, on aj un peu d'acide sulfurique, puis plusieurs litres d'eau. Il se ainsi un abondant précipité jaunâtre, qu'on jette sur un filtre a l'avoir lavé à l'eau. Le précipité ayant été desséché, on le subl dans un tube de verre, à une douce chaleur. On obtient ainsi longues aiguilles brillantes, de la couleur du chromate de pl naturel.

Au lieu d'isoler par sublimation l'alizarine contenue dans le p cipité jaune, on peut aussi l'extraire en dissolvant ce précipité l'éther, et en faisant cristalliser.

MM. Gaultier de Claubry et Persoz font une bouillie ép avec de la poudre de garance et de l'eau; ils ajoutent ensuite

[1] Robiquet et Colin, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [2] XXXIV, 225. — Gaultier Claubry et Persoz, *ibid.*, XLVIII, 69. — Runge, *Journ. f. prakt. Chem.*, V, — Debus, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 351. — Schunck, *loc. cit.* — Stra et Wolff, *loc. cit.* — M. Rochleder a signalé l'extrême analogie de propriétés existe entre l'alizarine et l'*acide chrysophanique* qu'on peut extraire du *Parm parietina*. (Voy. Troisième partie, § 2016.)

es d'acide sulfurique par kilogramme de garance, et portent inge à la température de 100 degrés, au moyen d'un cou- vapeur d'eau. Ils laissent ensuite la liqueur s'éclaircir en lonnant à elle-même, la décantent, font égoutter la garance filtre, et la traitent par une dissolution bouillante de carbo- e soude. Par l'addition de l'acide chlorhydrique, la liqueur ite la matière colorante ; celle-ci est ensuite lavée, et reprise lcool. Après l'évaporation de ce liquide, il reste une matière rouge, à cassure brillante, ayant beaucoup d'analogie avec ine.

ı que le procédé précédent ne donne évidemment qu'une nce impure, il prouve que la matière colorante rouge de la e est soluble dans l'acide sulfurique concentré, et se préci- cette dissolution par l'addition de l'eau. Cette propriété a lisée par Lagier, Robiquet et Colin, pour la préparation de la *ine*[1]. On donne ce nom, dans les ateliers de teinture, au ıt qu'on obtient en traitant, à 100°, par l'acide sulfurique con- la poudre de garance, préalablement épuisée par l'eau, et le nouveau après avoir été soumise à l'action de l'acide sul- e. Celui-ci charbonne le ligneux et les matières pectiques ues dans la racine, et en isole la matière colorante.

ge indique le procédé suivant pour l'extraction la matière ıte rouge. On lave la garance avec de l'eau à une tempéra- 11 à 16 degrés, et on la fait bouillir pendant une heure ne dissolution d'alun (pour 4 p. de racine sèche, on prend d'alun et 70 p. d'eau). On décante le liquide, et l'on fait r le résidu encore pendant une demi-heure, avec une dis- ın de 6 p. d'alun pour 70 p. d'eau. On réunit les deux li- , et on les abandonne a un repos de quatre jours. Il se fait,

eur de garance s'obtient par le lavage et l'expression de la garance ; elle est comme la garance, sur laquelle elle a l'avantage de ne point perdre sa force le par l'abaissement de la temperature du bain de teinture. Le lavage de la ga- rait donc avoir pour effet d'enlever la substance (quelque derive pectique ?) ent insoluble dans ces dernières circonstances.

rmin de garance se prépare comme la garancine, mais avec plus d'acide sul- ıt a froid ; il donne des teintes bien plus vives encore que celles que fournit la garance.

ine est l'extrait alcoolique de garance, précipité par l'eau ; c'est un mélange re colorante et de résine brune.

er, a qui je dois les renseignements précédents, fait remarquer qu'avec des mor même force on obtient des couleurs d'autant plus vives et plus nourries, que la colorante employée est plus pure. (Voy. § 1757.)

pendant ce temps, un dépôt qui renferme la matière rouge, ta
que la matière purpurine de la garance reste en dissolution.
fait bouillir ce dépôt, à plusieurs reprises, avec de l'acide chlo
drique, on le lave, et on le reprend par l'alcool bouillant.
dissolution, évaporée jusqu'à pellicule, laisse déposer, par le
froidissement, une poudre jaune-orangé qu'on lave à l'alcool fr
On enlève à cette poudre les dernières traces de matière
purine qu'elle contient, en la faisant bouillir avec des dissolu
d'alun, jusqu'à ce que les liqueurs ne se colorent plus. On l
finalement cristalliser dans l'éther.

M. Debus fait bouillir, à trois ou quatre reprises, de la ga
de Hollande avec 15 ou 20 fois son poids d'eau, sépare l
quides par filtration, et les fait bouillir pendant quelque t
avec de l'hydrate de plomb, qui s'empare des matières colora
On sépare celles-ci par l'acide sulfurique; le précipité, compo
sulfate de plomb et des matières colorantes, est lavé à l'eau,
repris par l'alcool bouillant. On agite ensuite la dissolution a
lique avec de l'oxyde de zinc, jusqu'à ce que celui-ci ne se c
plus; finalement, on porte le tout à l'ébullition. L'oxyde de
se combine avec une partie des matières colorantes, notam
avec l'alizarine, en donnant un composé insoluble, qu'on la
l'alcool. On traite ce composé par l'acide sulfurique étendu,
isole les matières colorantes. On dissout celles-ci dans l'éthe
l'on répète plusieurs fois le traitement par l'oxyde de zinc. E
après avoir de nouveau décomposé le précipité zincique par l'a
sulfurique dilué, on traite les matières colorantes par une dis
tion bouillante d'alun; l'alizarine se dépose par le refroidisse
de la liqueur, tandis que la purpurine reste en dissolution.

Comme l'alizarine ne préexiste pas (en totalité du moins)
la garance, il est sans doute préférable d'en extraire d'abo
rubian, par le traitement à l'eau chaude (ou l'acide rubérythr
par le procédé de M. Rochleder, p. 496), et de faire bouillir
trait aqueux avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique été
Suivant M. Schunck, il se précipite ainsi des flocons ora
contenant toute l'alizarine, ainsi que de la rubianine et deu
sines α et β. On effectue de la manière suivante la séparatio
ces quatre substances[1] : on traite le précipité par l'alcool boui

[1] Voy. p. 495, les caractères des substances étrangères qui accompagnent l'ali
suivant M. Schunck.

ltre la liqueur bouillante, et l'on traite le résidu par de nouvel
ol, tant que celui-ci prend une teinte jaune foncée. On a ainsi
ésidu composé en grande partie de rubianine; on continue de
aiter par l'alcool bouillant, jusqu'à ce qu'il soit entièrement
ous; les solutions alcooliques de ces derniers traitements dé-
nt, par le refroidissement, des aiguilles soyeuses et citronnées
rubiacine; si les cristaux n'étaient pas d'un jaune franc, il
rait les traiter par l'acétate de plomb qui en précipiterait la
ne β. Si l'on ajoute ensuite de l'acétate d'alumine à la liqueur
olique, d'où la rubianine s'est déposée, on en précipite toute
arine, avec une partie de la résine β, sous la forme d'une
re rouge foncée. On lave celle-ci à l'alcool, tant qu'il est co-
, et on la décompose par l'acide chlorhydrique; l'alizarine et
ine β se séparent ainsi à l'état de flocons rouges. Ceux-ci
t été lavés à l'eau, on les fait redissoudre dans l'alcool, et l'on
e à la solution de l'acétate de cuivre; la résine β se précipite
sous la forme d'une poudre brun-rougeâtre, tandis que l'ali-
e reste en dissolution dans la liqueur cuivrique; finalement
oute de l'acide chlorhydrique à cette dernière pour en préci-
r l'alizarine. Cette substance ayant été lavée à l'eau, on la fait
lliser dans l'alcool. Quant à la résine α, elle est contenue
la liqueur, séparée par le filtre du précipité aluminique qui a
à isoler l'alizarine et la résine β.

iggin prépare l'alizarine en mêlant avec un poids égal de
le précipité produit par les acides dans l'eau qui a servi à
er la garance; il épuise ensuite ce mélange par l'eau bouil-
. L'alizarine reste sur le filtre, à l'état de combinaison avec la
ux. On l'en sépare en faisant digérer cette combinaison dans l'a-
chlorhydrique faible, et on la fait cristalliser dans l'alcool.

1755. L'alizarine se présente sous deux formes, suivant qu'elle
hydratée ou anhydre. Lorsqu'elle renferme de l'eau de cristal-
ion, elle forme des paillettes semblables à l'or musif; anhydre,
constitue des prismes rouges, tirant plus ou moins sur le jaune,
nt la grosseur des cristaux.

hauffée dans un tube, elle fond et dégage des vapeurs jaunes
e condensent sur les parties froides sous la forme de petites
illes orangées. Les cristaux hydratés perdent de l'eau déjà au-
ous de 100°, en devenant opaques et d'un rouge plus foncé.
l'est ensuite qu'à 215° *qu'ils commencent* à se sublimer. La ma-

tière sublimée a la même composition que l'alizarine séchée à 1
quelque soin qu'on prenne toutefois dans la sublimation, il
toujours un abondant résidu de charbon.

Elle est peu soluble dans l'eau bouillante; l'alcool et l'éth
dissolvent avec une couleur jaune.

L'analyse de l'alizarine a donné les résultats suivants :

Alizarine cristallisée, $C^{20}H^{6}O^{6} + 4$ aq. (Strecker).

	Schunck.			Calcul.
Carbone.	56,97	56,94	57,02	57,14
Hydrogène. . . .	4,19	5,13	5,87	4,76
Oxygène.	»	»	»	38,10
				100,00
Eau de cristallis.	18,33	17,65	17,77	17,1

Alizarine[1] desséchée à 100 — 120° ou sublimée, $C^{20}H^{6}O^{6}$.

	Robiquet.	Schunck.						Debus.		Rochleder.
		a	*a*	*b*	*c*	*d*	*e*			
Carbone. .	69,72	69,48	69,73	69,1	69,1	69,6	69,4	68,95	68,98	67,95
Hydrogène.	3,74	3,73	3,71	4,1	4,1	4,3	4,1	3,79	3,78	3,77
Oxygène. .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

M. Schunck admet pour l'alizarine cristallisée les rap
$C^{14}H^{5}O^{4} + 3$ aq. qui me paraissent inacceptables.

L'acide chlorhydrique n'altère pas l'alizarine. L'acide sul
que concentré la dissout avec une couleur brune, et ne l'altèr
à chaud; la solution est précipitée par l'eau en flocons
orangé foncé.

L'acide nitrique étendu la dissout à l'ébullition en dégag
des vapeurs rouges; il se produit ainsi de l'acide phtalique, et
blablement aussi de l'acide oxalique :

$$\underset{\text{Alizarine.}}{C^{20}H^{6}O^{6}} + 2\,HO + 8\,O = \underset{\text{Ac. phtaliq.}}{C^{16}H^{6}O^{8}} + \underset{\text{Ac. oxaliq.}}{C^{4}H^{2}O^{8}}.$$

Suivant M. Schunck, le chlorure et le nitrate ferriques co
tiraient également l'alizarine en acide phtalique, à la tempér
de l'ébullition.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans l'alizarine en suspe
dans l'eau, la couleur de cette substance passe au jaune; le
duit se dissout dans les alcalis sans les colorer beaucoup, et d
par la chaleur un sublimé incolore.

[1] *a* Alizarine sublimée; *b* id. préparée directement par la garance et dessé
100°; *c* id. préparée par l'action des alcalis sur le rubian; *d* id. préparée par l
mentation du rubian; *e* id. préparée par l'action des acides sur le rubian.

L'alizarine se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés avec une belle couleur pourpre foncée; les acides l'en reprécipitent en flocons orangés.

Sa solution dans l'ammoniaque perd par l'évaporation tout l'alcali; elle donne par le chlorure de baryum et le chlorure de calcium de beaux précipités pourpres, presque noirs après la dessiccation. L'alizarine se combine d'ailleurs si facilement avec la chaux et la baryte, que l'eau de chaux et de baryte décolorent entièrement sa solution dans la potasse, en donnant les mêmes précipités. Ceux-ci paraissent renfermer :

Combinaison de chaux. $2\ C^{20}H^{6}O^{6}$, $3\ (CaO, HO)$,
Combinaison de baryte. $2\ C^{20}H^{6}O^{6}$, $3\ (BaO, HO)$,
Id. une autre. . $C^{20}H^{6}O^{6}$, $2\ (BaO, HO)$.

Une solution alcoolique d'alizarine est décolorée par l'alumine; celle-ci se transforme en une belle laque rouge.

Une solution ammoniacale d'alizarine donne, avec les sels de magnésie, de fer (ferreux et ferriques), de cuivre et d'argent, des précipités pourpres, ayant un reflet rouge ou bleuâtre. Le précipité argentique se réduit au bout d'un certain temps.

Une solution alcoolique d'alizarine est précipitée en pourpre par une solution alcoolique d'acétate de plomb; le précipité renferme 49,12—49,79 p. c. d'oxyde de plomb, c'est-à-dire $2\ C^{20}H^{4}PbO^{6}$, PbO.

Le chlorure d'or n'est réduit par l'alizarine qu'après l'addition de la potasse.

§ 1756. *Purpurine*[1], principe pourpre, matière colorante rose, acide oxylizarique, $C^{18}H^{6}O^{6} + aq.$ (?). — Cette substance paraît être un produit de décomposition de l'alizarine. En effet, MM. Strecker et Wolff, ayant fait fermenter de la garance avec de la levûre de bière pendant quelques mois, ont pu en extraire ensuite beaucoup de purpurine, tandis qu'il n'y avait plus une trace d'alizarine.

M. Schunck conteste l'existence de la purpurine comme principe particulier; il prétend que ce n'est que de l'alizarine rendue impure par une certaine quantité de résine β. Il est vrai de dire que les caractères de l'alizarine et de la purpurine sont extrêmement semblables.

[1] Robiquet et Colin, *Ann. de Chim. et de Phys*, LXIII, 306. (Voy. aussi les sources citées p. 498.)

Pour préparer la purpurine, Robiquet et Colin font bouillir garance, préalablement lavée à l'eau, dans une solution d'alun; purpurine se dissout; on la précipite par l'acide sulfurique, et on fait cristalliser dans l'éther.

Runge précipite par l'acide sulfurique la solution aluni dont l'alizarine s'est séparée pendant le refroidissement, bouillir à plusieurs reprises le précipité dans l'eau, à laque ajoute à la fin un peu d'acide chlorhydrique, et, après l'a séché, il le fait cristalliser dans l'alcool à 85 ou 90 p. cent. Il rifie le produit par des cristallisations répétées dans l'alcool une dernière cristallisation dans l'éther.

MM. Gaultier de Claubry et Persoz épuisent la garance par lessive de carbonate de soude, puis la font bouillir avec une solution d'alun. Ils précipitent la matière colorante par l'a sulfurique faible, et la reprennent par l'alcool. En évaporant dernière solution, ils obtiennent un résidu qui se compose que exclusivement de purpurine.

Debus extrait la purpurine en traitant par l'acide sulfur faible les solutions aluniques, desquelles s'est séparée l'alin par refroidissement, et fait ensuite bouillir avec de l'acide ch hydrique étendu le précipité qui s'est formé après 12 ou heures, afin de le débarrasser de l'alumine qu'il retient. Il le ensuite à l'eau, et le fait cristalliser dans l'alcool, à plusieur prises.

L'aspect de la purpurine varie suivant les circonstances elle a cristallisé. Dans l'alcool concentré, elle cristallise so forme d'aiguilles rouges; dans l'alcool faible, elle se dépo l'état de fines aiguilles orangées, comme feutrées après la de cation. Les cristaux orangés contiennent 1 atome d'eau 4,8 calcul, 5,2 p. c.), qu'ils perdent à 100°, en prenant une co rouge.

La purpurine[1] desséchée à 120° paraît renfermer C^{14} (Strecker):

	Debus.			Calcul.
Carbone. . .	66,23	66,38	66,59	66,67
Hydrogène. .	3,73	3,87	3,87	3,70
Oxygène. . .	»	»	»	29,63
	100,00	100,00	100,00	100,00

[1] M. Rochleder admet la formule $C^{60}H^{20}O^{10}$.

ie substance est plus soluble dans l'eau que l'alizarine, et s'y it avec une couleur rougeâtre. L'alcool et l'éther la dissol- igalement; sa solution dans l'alcool est aussi plus rouge que de l'alizarine. Elle fond par la chaleur, et se sublime en lais- ordinairement un résidu de charbon.

ie solution bouillante d'alun dissout assez facilement la pur- ie en se colorant en rouge clair; la plus grande partie de la urine reste dissoute dans la liqueur refroidie.

acide sulfurique concentré dissout aussi la purpurine; il en e même de l'acide sulfurique fumant, qui ne la décompose que on chauffe la solution à 200°. L'acide nitrique attaque plus ilement la purpurine que l'alizarine; il se produit par l'ébulli- de l'acide phtalique et de l'acide oxalique.

s alcalis dissolvent également la purpurine. Suivant Strecker et Wolff, la solution de la purpurine dans la potasse aisément se distinguer d'une solution d'alizarine dans la e liqueur, en ce que la première est d'un rouge cerise ou écar- et n'offre pas le reflet bleu que présente la solution de l'ali- e. Dissoute dans l'ammoniaque, la purpurine donne avec les le chaux et de baryte des précipités couleur pourpre, dont la ce est également différente de celle des précipités qu'on ob- avec l'alizarine. Une solution concentrée de carbonate de e ne dissout pas la purpurine à froid; celle-ci s'y dissout par illition, mais elle se dépose de nouveau par le refroidisse- t.

ne solution alcoolique d'acétate de plomb donne avec la pur- ne un précipité pourpre, contenant 46,62 p. c. d'oxyde de ib.

orsqu'on dissout dans la potasse caustique un mélange d'ali- ie et de purpurine, et qu'on ajoute du sulfate ferreux à la li- ir, le mélange abandonné dans un vase bouché dépose un pré- é noir. La liqueur surnageante est colorée en jaune brunâtre; l'expose à l'air, elle prend immédiatement une belle couleur e de sang. L'addition de l'acide chlorhydrique à cette liqueur récipite des flocons de purpurine. D'après M. Rochleder, qui orte ce fait, la purpurine pourrait se réduire comme l'indigo, et égénérer comme lui par l'absorption de l'oxygène.

757. En présence des opinions contradictoires qui ont été ses sur la nature de la purpurine, il est très-difficile de savoir si,

dans la teinture à la garance, l'alizarine est réellement, comme l'admet M. Schunck, la seule substance qui intervienne par son pouvoir tinctorial, ou s'il faut attribuer ce rôle à la fois à l'alizarine et à la purpurine.

Robiquet et Colin, ainsi que M. Schunck, admettent qu'on peut obtenir avec l'alizarine pure toutes les nuances qu'on produit à l'aide de la garance. Suivant M. Runge, on peut avec la purpurine seule obtenir sur les étoffes des couleurs très-brillantes et très-stables; cette observation a été entièrement confirmée par M. Strecker.

G. Schwartz est d'avis que la différence des teintes produites avec la garance est due, non à l'intervention de matières colorantes différentes, mais bien à la diversité des mordants. Cet industriel est parvenu, en effet, en isolant la matière colorante d'une étoffe teinte en rouge d'Andrinople, à teindre en violet avec cette couleur; de même il a fait des teintures roses avec la matière séparée d'une étoffe teinte primitivement en violet, ainsi que des teintures violettes ou rouges avec la matière provenant d'étoffes roses.

D'après M. Runge une solution alcoolique d'alizarine communique aux tissus non mordancés une couleur analogue à celle de la rouille, laquelle passe à une belle teinte lilas sous l'influence des alcalis caustiques, et notamment de la baryte. Mais ces nuances n'ont aucune stabilité.

M. Runge prétend, en outre, que l'alizarine pure donne avec les mordants d'alumine une couleur rouge sombre, sans éclat, que l'eau de son rend encore plus foncée, et qui devient beaucoup plus vive par l'addition d'une certaine quantité de chaux ou de craie. Robiquet et M. Schunck affirment, au contraire, tous les deux, que la nuance ainsi obtenue est aussi belle que celle que donne la garance, et que l'addition de la chaux ou de la craie en diminue considérablement l'éclat, et peut même empêcher complétement la fixation de la matière colorante.

Avec les mordants d'étain, de plomb et de cuivre, l'alizarine ne donne, suivant M. Runge, que des couleurs mal définies; avec les mordants de fer, elle donne au contraire une belle nuance lilas.

Suivant le même chimiste, le savon attaque fortement la teinture à l'alizarine, faite sans addition de craie, tandis qu'il est sans action sur la teinture faite par l'intermédiaire de cette substance.

Le carbonate de soude rend la couleur plus belle dans les deux cas; l'eau de son n'a aucune influence.

La purpurine, selon M. Runge, donne au coton non mordancé une couleur rose que les alcalis font passer au rouge; au coton mordancé d'alumine, une couleur qui varie du rouge vif au brun-rouge foncé. Un peu d'eau de son donne de la vivacité à la teinte; une trop grande quantité l'altère. L'addition de la craie est toujours nuisible; elle peut même empêcher la fixation de la teinte. La purpurine ne peut, à elle seule, produire le rouge d'Andrinople; la nuance qu'elle donne avec les mordants employés pour produire cette teinte, tire toujours un peu sur le bleu. M. Strecker énonce sur ce dernier point une opinion tout opposée.

Suivant M. Runge, la purpurine donne une couleur rose avec les mordants d'étain, ponceau avec les mordants de plomb, rouge-brun avec les mordants de cuivre, violette avec les mordants de fer. Le savon, les lessives de carbonate de soude, l'eau de son, ne font pas varier sensiblement les couleurs rouges que donne la purpurine; la lumière ne leur fait pas non plus subir d'altération notable.

Suivant M. Sacc[1], la matière colorante de la garance est fugace tant qu'elle n'a pas subi l'action d'une température de 50° c. En effet, si l'on applique, sur une toile mordancée, de la colorine[2] dissoute dans l'ammoniaque, et qu'on expose l'étoffe à l'air humide, elle se teint parfaitement; si l'on se borne à la laver ensuite dans l'eau froide, les teintes virent au jaune par le contact des acides, et au violet par celui des alcalis; cet effet n'a plus lieu si l'étoffe a été passée à l'eau chaude. Suivant le même chimiste, le papier imbibé de teinture de garance est un réactif extrêmement sensible pour les acides et les alcalis : il décèle immédiatement l'acide carbonique.

Enfin, selon M. Sacc, la craie qu'on introduit dans les bains de teinture n'a d'autre utilité que de saturer les acides libres de la garance; dès que la craie s'y trouve en excès, elle absorbe et fixe la matière colorante, ce qui, contrairement à l'opinion généralement reçue, doit occasionner des pertes de cette matière.

La matière colorante de la garance a une grande tendance à s'unir à l'albumine au moment de la coagulation. Elle se combine

[1] Sacc, *Communication particulière.*
[2] Voy. la note, p. 499.

avec le phosphate de chaux, lorsqu'on précipite celui-ci d'un liquide contenant en même temps de l'albumine. On a également remarqué que lorsqu'on mélange de la garance aux aliments des animaux, leurs os et même leur lait se colorent peu à peu en rouge; cette coloration disparaît dès que les animaux cessent de recevoir de la garance.

VIII.

GROUPE INDIGOTIQUE.

§ 1758. Les combinaisons composant ce groupe résultent toutes de l'*indigo* naturel, et n'ont pas encore été produites avec d'autres substances organiques. Elles sont toutes azotées et n'ont pas leurs semblables jusqu'à présent.

La matière première avec laquelle s'obtiennent les composés indigotiques, c'est l'indigo blanc : cette substance, sous l'influence des agents chimiques, donne l'indigo bleu et une foule d'autres composés remarquables, dont voici les principaux :

Indigo blanc. .	$C^{32}H^{12}N^2O^4$	= 2 at. d'indigo bleu	+ H^2.
Indigo bleu. .	$C^{16}H^5NO^2$		
Isatine.	$C^{16}H^4NO^4$	= 1 at. d'indigo bleu	+ O^2.
Acide isatique.	$C^{16}H^7NO^6$	= 1 at. d'isatine	+ 2 HO.
Isathyde. . . .	$C^{32}H^{12}N^2O^8$	= 2 at. d'isaline	+ H^2.
Indine.	$C^{32}H^{10}N^2O^4$	= polymère de l'indigo bleu.	
Hydrindine. .	$C^{64}H^{24}N^4O^8$(?)	= 2 at. d'indine	+ H^2.

Les termes précédents donnent naissance à des dérivés chlorés, bromés, sulfureux, sulfuriques, ammoniacaux, etc.

L'indigo blanc passe à l'état d'indigo bleu par les agents d'oxydation; réciproquement, l'indigo bleu régénère de l'indigo blanc par les agents de réduction. Certains agents d'oxydation, comme l'acide nitrique ou l'acide chromique, fixent de l'oxygène sur l'indigo bleu et le transforment en isatine. Les alcalis hydratés convertissent l'isatine en acide isatique; les agents réducteurs la changent en isathyde par une fixation d'hydrogène. L'isatine et l'isathyde présentent entre elles les mêmes rapports de composition que l'indigo bleu et l'indigo blanc. Enfin l'indine et l'hydrindine, deux produits de décomposition de l'isathyde, paraissent être des isomères multiples de l'indigo bleu et de l'indigo blanc.

Si, en se basant sur leurs métamorphoses, on essaye de rap-

composés précédents aux types généraux, métal,
, on trouve que le groupement ou radical $C^{16}H^5NO^2$ =
) est l'équivalent de H^2; ce groupement est indivisible
ui qui est contenu dans les acides bibasiques. Dans cet
es, l'indigo bleu devient le métal du radical indyle[1], et

e d'indyle, ou indigo blanc. . .	$\left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$
, ou indigo bleu.	$\left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\}$
d'indyle ou isatine.	$\left.\begin{matrix}InO\\InO\end{matrix}\right\},$
d'indyle et d'hydrogène, ou e isatique.	$\left.\begin{matrix}InO\\InO\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\}$
naison d'hydrogène et d'oxyde, dyle ou isathyde.	$\left.\begin{matrix}InO\\InO\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}InO\\InO\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$
naison de 2 moléc. d'indyle[2], ou ne.	$\left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}In\\In\end{matrix}\right\}$

aposés indigotiques se rattachent par leurs métamor-
: composés salicyliques (§ 1572), quinoniques (§ 1456)
ies (§ 1336). En effet, l'acide salicylique, l'acide nitro-
, la perchloroquinone, l'acide picrique et l'aniline s'ob-
réquemment, dans les réactions énergiques, lorsqu'on
composés indigotiques par l'hydrate de potasse, l'acide
u un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de
lais, le groupement indyle étant une fois détruit, on ne
nérer aucun composé indigotique au moyen de ces pro-
lécomposition.

rés ammoniacaux de l'isatine représentent des azotures d'indyle (voy.

chauffe légèrement l'isatine avec du perchlorure de phosphore, on obtient
ure de phosphore, et une matière brun-rouge qui paraît être le *chlorure*
Cl^2.
présente avec l'indyle (indigo bleu) des rapports semblables à ceux qui
le paracyanogène et le cyanogène.

INDIGO BLANC.

Syn : indigogène, indigo désoxygéné ou réduit.

Composition : $C^{32}H^{12}N^2O^4 = 2\ C^{16}H^5NO^2, H^2$.

§ 1759. Le suc des feuilles de différentes espèces du genre *Indigofera* (*I. tinctoria*, *I. disperma*, *I. argentea*, *I. anil*) renferme en dissolution une substance incolore, qui a la propriété de se décomposer au contact de l'air en devenant bleue, et à laquelle ces plantes doivent leurs propriétés tinctoriales. En Amérique et dans les Indes orientales, on récolte les feuilles des indigotiers et on les abandonne, dans l'eau, à la fermentation; de cette manière, la substance incolore et soluble, en devenant bleue et insoluble, se dépose dans le liquide, avec plusieurs autres matières étrangères : c'est ce produit qui constitue l'indigo du commerce[1].

Les indigotiers ne sont pas les seules plantes qui donnent ce principe colorant. Le laurier-rose des teinturiers (*Nerium tinctorium*), la renouée des teinturiers (*Polygonum tinctorium*), le pastel (*Isatis tinctoria*) peuvent aussi fournir de l'indigo, et, dans plusieurs contrées du globe, on utilise ces végétaux à l'extraction de cette substance, ou on les emploie directement pour la teinture en bleu. La même matière colorante paraît être contenue dans le suc de plusieurs orchidées[2] de la zone torride, telles que *Tankervillia cautonensis*, différentes espèces de *Limodorum*, etc., ainsi que dans le suc d'*Asclepias tingens*, *Marsdenia tinctoria*, *Spilanthus tinctorius*, etc.; du moins, lorsqu'on coupe une branche ou une feuille d'une de ces plantes, le suc qui suinte de la face coupée se colore en bleu au contact de l'air.

La transformation de l'indigo incolore en indigo bleu se conçoit, si l'on considère que l'indigo incolore renferme les mêmes éléments que l'indigo bleu plus de l'hydrogène; c'est cet excédant d'hydrogène qui est enlevé à l'état d'eau, lorsque l'air ou d'autres

[1] CHEVREUL, *Journ. de Phys.*, LXV, 309; LXVI, 369. *Ann. de Chimie*, LXVI, 8; LXVIII, 284. — CRUM, *Journ. f. Chem. u. Phys.*, de Schweigger, XXXVIII, 22. — RUNGE, *Neues Journ. d. Pharm.* de Trommsdorff, VII, 1,72. — DALTON, *Philos. Magaz.*, LXV, 122. — LE ROYER et DUMAS, *Journ. de Pharm.*, VIII, 377. — LIEBIG, *Magaz. f. Pharm.*, XVIII, 192. — BERZÉLIUS, *Ann. de Poggend.*, X, 105, 217, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXVI, 210. — URE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXIII, 38. — DUMAS, *ibid.* [3] II, 202.

[2] BUCHNER, *Repert. d. Pharm.*, VII, 1, et *Pharm. Centralbl.*, 1845, p. 207.

rours à cette opération pour la préparation, à l'état de
e l'indigo blanc et de l'indigo bleu.
ıoler l'indigo blanc, il faut observer une foule de précau-
ı empêchent l'oxydation prompte de cette substance.
as effectue la réduction de l'indigo bleu dans un petit
l'une capacité d'environ 100 litres, et dont le fond supé-
percé d'un trou assez large pour l'introduction et l'agita-
matières; ce trou est fermé au moyen d'un bouchon en
uvert de papier collé. On introduit dans le tonneau $^1/_2$ ki-
digo avec la chaux et le sulfate de fer nécessaires, puis on
; d'eau tiède. Au bout d'un ou de deux jours, on enlève
ın, et, à l'aide d'un siphon rempli d'eau récemment bouil-
ètermine l'écoulement du liquide; celui-ci est reçu dans
ns de 3 à 4 litres pleins d'acide carbonique. Quand
; flacons est à peu près plein, on y verse de l'acide chlor-
étendu et bouillant, de manière à le remplir tout à fait
e; on bouche le flacon, et on le place aussitôt dans une
ne d'eau, où il reste entièrement submergé. Ceci a pour
npêcher entièrement l'accès de l'air aux flocons d'indigo
écipités par l'acide chlorhydrique. Lorsque l'indigo blanc
sé, il suffit de retirer les flacons, d'en extraire le liquide
ıoyen d'un large siphon, et de jeter le dépôt sur un filtre.
celui-ci l'a reçu, on place l'entonnoir sous une cloche
elle on maintient un courant d'acide carbonique ou d'hy-
cette précaution n'est pas rigoureusement indispensable,
sure que l'indigo blanc prend une certaine cohésion par
de deux ou trois jours, il abandonne très-vite l'eau qui
e, et peut alors se laver promptement sans s'oxyder.
es doivent être faits avec de l'eau longuement bouillie et
complétement dans des flacons fermés et immergés sous
on lavait à l'eau chaude, l'oxydation de l'indigo blanc
ait promptement par le moindre contact de l'air. La

matière étant lavée et encore humide, on retire le filtre, on
tale sur une plaque de verre, et on la porte dans le vide d
bonne machine. Quand elle sèche, il faut se garder de faire
trer l'air dans la cloche, mais on y fait arriver de l'acide c
nique.

L'indigo blanc ainsi préparé est chimiquement pur. Il se
sente sous la forme d'une masse cohérente, blanc grisâtre, d
d'un certain éclat soyeux; il est sans odeur ni saveur, et n'e
aucune action sur le tournesol. Exposé à l'air, il bleuit bie
la surface, il faut néanmoins plusieurs jours pour que la ma
tière soit bleue; il se colore même à la longue, d'abord en
puis en bleu, dans des vases bouchés. Il est entièrement inso
dans l'eau, mais il se dissout avec une teinte jaune dans l'alc
dans l'éther; les solutions se troublent au contact de l'air, e
posant de l'indigo bleu.

Lorsqu'on chauffe doucement l'indigo blanc sec au conta
l'air, toute la masse bleuit instantanément, en se transforma
indigo bleu; si l'on chauffe plus fort, cette dernière substa
volatilise sous la forme de vapeurs pourpres. Chauffé dans le
il donne une trace d'eau, un léger sublimé d'indigo bleu, e
abondant résidu de charbon.

Les acides étendus ne se combinent pas avec l'indigo bla

L'acide sulfurique fumant le dissout avec une couleur po
foncée; si l'on étend d'eau la solution, elle devient bleue et
ferme alors de l'acide sulfindigotique.

L'acide nitrique pris en petite quantité bleuit immédiate
l'indigo blanc; un excès d'acide détruit la couleur bleue.

Les alcalis, les alcalis terreux et les carbonates alcalins d
vent l'indigo blanc en donnant des liqueurs jaunes, qui dé
promptement de l'indigo bleu au contact de l'air. La solut
l'indigo blanc dans l'ammoniaque est quelquefois colorée en
et contient alors une petite quantité d'indigo bleu.

§ 1760. Les solutions alcalines de l'indigo blanc sont préci
par les solutions métalliques; les précipités, quand ils sont
lores, bleuissent à l'air plus promptement que l'indigo bla
l'état sec, quelques-uns d'entre eux donnent des sublimés c
lins d'indigo bleu.

Ces précipités qui ont été examinés par Berzélius représe
des dérivés métalliques de l'indigo blanc. On n'en connaît p

ıtion, car ils ne peuvent pas s'isoler à l'état pur et sec.
: les obtenir en abandonnant des sels métalliques cristal-
c la solution concentrée de l'indigo blanc, dans des fla-
uchés.

ste deux *sels de chaux*, l'un soluble dans l'eau, l'autre très-
uble dans ce liquide. Ce dernier sel se produit, dans les
la couperose lorsqu'on opère avec un excès de chaux, et
ıne alors des pertes d'indigo; il est aisé d'en séparer, par
tion, le sulfate de chaux et l'oxyde de fer formés en même
attendu qu'il se dépose plus vite que ces deux produits;
lore à l'air d'abord en vert, puis en bleu clair.

l de magnésie est fort peu soluble dans l'eau, et se précipite
ɔn ajoute du sulfate de magnésie cristallisé à une solution
ɔ blanc.

l d'alumine est un précipité blanc qui bleuit promptement;
ın le chauffe sur une lame de platine, il se volatilise très-
l'indigo bleu.

el de zinc se précipite au moyen de l'acétate de zinc.

l de cobalt est un précipité vert qui, chauffé à l'état sec,
ne pas de sublimé d'indigo bleu.

l de cuivre ne peut pas s'obtenir. Lorsqu'on ajoute une so-
de cuivre à une solution alcaline d'indigo blanc, il se pro-
précipité de protoxyde de cuivre; en présence de l'acide
que libre, les sels de cuivre sont réduits à l'état métalli-

l de fer qu'on obtient avec les sels ferreux est blanc, et ne
pas de sublimé d'indigo bleu par la chaleur. Le sulfate
: neutre donne une combinaison brun-noir, qu'un excès
errique rend immédiatement bleue. Ainsi, tandis que dans
es circonstances les sels ferreux font passer l'indigo bleu à
indigo blanc, les sels ferriques peuvent déterminer la trans-
on inverse et convertir l'indigo blanc en indigo bleu.

l de manganèse est un précipité vert (blanc?) qui ne donne
sublimé d'indigo bleu par la chaleur.

l d'étain (stanneux) est un précipité blanc.

l de plomb est un précipité blanc, légèrement cristallin;
à l'action de la chaleur, il se décompose avec une légère
ɔn, en donnant du plomb métallique.

l d'argent est un précipité d'abord blanc, puis noir, qu'on

obtient avec le nitrate d'argent; ce précipité se comporte comme le sel de plomb sous l'influence de la chaleur.

INDIGO BLEU.

Syn : indigotine, indigo oxygéné.

Composition : $C^6H^5NO^2$.

§ 1761. Cette substance[1] était connue aux Indes avant l'ère chrétienne; les Égyptiens l'ont également employée, car on a trouvé des momies[2] entourées de bandettes bleues, dont la couleur présentait tous les caractères de l'indigo. Dioscoride et Pline en font mention sous les noms de ἰνδικόν et *indicum*. Les Romains n'en ont fait usage que pour la peinture, car ils ne connaissaient pas le moyen de le dissoudre. On attribue généralement l'introduction en Italie de l'art de teindre les étoffes par l'indigo aux juifs qui exerçaient ce métier dès le moyen âge dans le Levant. Ce sont les Hollandais qui les premiers, au dix-septième siècle, ont importé des Indes en Europe des quantités d'indigo considérables.

Avant l'époque où cette substance arriva sur les marchés d'Europe, c'est avec le pastel qu'on obtenait les nuances bleues sur les tissus; cette plante, ainsi que nous l'avons déjà dit (§ 1759), contient aussi de l'indigo blanc que l'oxydation convertit en indigo bleu, mais elle en est beaucoup moins riche que les indigotiers; aussi sa culture, autrefois extrêmement répandue, ne s'est guère conservée en France qu'aux environs d'Albi et dans quelques cantons de la basse Normandie, où elle est connue sous le nom de *vouède;* on ne s'en sert plus que pour monter les cuves dites au *pastel*, dans lesquelles on la mêle avec l'indigo.

L'indigo se prépare avec le suc des feuilles des indigotiers, où il est contenu à l'état d'indigo blanc; ces plantes sont particulièrement cultivées dans les Indes orientales, en Chine, à l'Ile de France, dans l'Amérique septentrionale, au Mexique, au Brésil, en Égypte, etc. Lorsque les indigotiers sont en pleines fleurs, on les fauche à plusieurs centimètres de terre, puis on les met à macérer

[1] Voy. les sources citées, p. 510.

[2] GIRARDIN, *Leçons de Chim. élément.*, 3e édit., p 697. *Journ. de Chim. médic.*, 1838, p. 224.

s l'eau pendant quelques heures. Une sorte de fermentation s'é-
it alors dans la masse ; le liquide, jaune d'abord, passe peu à peu
rert foncé; la température s'élève, et, au bout d'un certain
ps, la surface se couvre d'une écume violette et d'une pellicule
rée. On soutire alors le liquide dans une autre cuve, et on le
se de manière à mettre toutes ses parties en contact avec l'air;
trouble ainsi, et laisse déposer de petits flocons grenus d'in-
, dont on facilite la séparation en y ajoutant une certaine
tité de chaux. Après quelques heures de repos, on chauffe
récipité avec une grande quantité d'eau, on le jette sur des
s pour le faire égoutter, et, quand il a acquis la consistance
e pâte un peu ferme, on en forme de petits pains qu'on fait
er au soleil. Voilà, à quelques modifications près, la marche
ralement suivie dans les différentes contrées où l'on se livre à
brication de l'indigo. L'abondance et la richesse de la couleur
produit dépendent des soins qui ont été apportés à sa fabri-
n. On estime particulièrement dans le commerce les indigos
Guatimala et du Bengale.

'indigo du commerce est un produit extrêmement impur;
e le principe bleu, auquel il doit sa couleur, il contient plu-
s substances étrangères, formées accidentellement pendant la
ration, et déposées dans le suc fermenté en même temps que
tière bleue. Quelquefois aussi, certaines substances y ont été
tées par fraude. Nous reviendrons plus loin (§ 1764) sur les
ens de déterminer le degré de pureté des indigos.

1762. On peut purifier l'indigo de la plus grande partie des
ières étrangères, en le traitant successivement par un acide
du (sulfurique ou chlorhydrique), par l'eau bouillante et par
ol, tous agents qui n'attaquent pas l'indigo ; mais ce procédé
onne pas un produit chimiquement pur, et il est préférable de
urir à l'emploi de la *cuve*, c'est-à-dire à la transformation de
igo bleu en indigo blanc par les agents réducteurs, et à la
ydation subséquente de l'indigo blanc ainsi produit.

'ailleurs les opérations de la cuve présentent un intérêt parti-
r au point de vue industriel, car c'est à leur aide que les
uriers dissolvent l'indigo, pour pouvoir le fixer sur les tissus.
y a plusieurs espèces de cuves, suivant le genre de fabrication
uelles elles sont destinées. On distingue des *cuves à froid* et
ves à chaud.

Parmi les cuves à froid, la *cuve à la couperose* est la plus usitée; elle sert surtout pour la teinture des étoffes de coton, de chanvre, de lin, et dans les fabriques d'indiennes. Elle consiste à soumettre l'indigo bleu à l'action d'un mélange de sulfate ferreux, de chaux caustique et d'eau; l'alcali, en agissant sur le sulfate, en précipite du protoxyde de fer hydraté, lequel, ayant une grande tendance à se peroxyder, détermine la décomposition de l'eau, dont l'oxygène se fixe sur le protoxyde, tandis que l'hydrogène s'empare de l'indigo bleu pour le transformer en indigo blanc; celui-ci reste en dissolution dans l'excès d'alcali. Si l'on trempe un tissu végétal dans cette dissolution et qu'on l'expose ensuite au contact de l'air, l'indigo blanc se convertit de nouveau en indigo bleu insoluble, et celui-ci, se déposant sur la fibre végétale sous la forme d'un précipité extrêmement ténu, la teint alors en bleu. Cette teinture est extrêmement solide, à cause de la résistance que l'indigo oppose à l'action de tous les solvants.

Les proportions des ingrédients nécessaires à la composition de la cuve à la couperose varient suivant les qualités de l'indigo. Les bonnes qualités exigent évidemment une plus forte dose de sulfate de fer et de chaux; lorsque la couperose est ocreuse et par conséquent peroxydée, il faut aussi en employer davantage; les couperoses cuivreuses sont à rejeter, parce que les sels de cuivre, loin de réduire l'indigo bleu, réoxydent au contraire l'indigo blanc. On reconnaît que la cuve est en bon état lorsque le bain a la couleur de la bière et qu'on voit paraître à la surface des veines bleues (*fleurée*) et des plaques cuivrées. Dans le cas où la cuve ne contient pas assez de chaux, elle a un aspect noirâtre; le manque de couperose est accusé par la teinte verdâtre du bain. Il importe aussi d'éviter l'emploi d'un excès de chaux, parce qu'il formerait avec une partie de l'indigo blanc une combinaison insoluble, qui se précipiterait au fond de la cuve.

Pour des expériences de laboratoire on peut employer 1 p. d'indigo en poudre, 2 p. de sulfate de fer, 3 p. de chaux éteinte, et 150 à 200 p. d'eau. Ce mélange, étant abandonné dans un flacon bouché, donne une solution jaune qui, décantée et exposée à l'air, dépose de l'indigo passablement pur. On en complète la purification en l'épuisant par l'alcool, l'acide chlorhydrique et l'eau.

La *cuve à l'orpiment* se compose avec du sulfure d'arsenic et de la potasse caustique; il s'y produit de l'arsénite et du sulfarsénite

potasse qui réduisent l'indigo bleu, en passant à l'état l'arsé-
te et probablement d'hyposulfite de potasse. Elle est principale-
nt employée dans l'impression des toiles, et ne sert presque pas
s la teinture promptement dite.

a *cuve à l'oxyde d'étain*, souvent employée dans l'impression des
s, consiste à réduire l'indigo par une dissolution de protoxyde
in dans la soude ou la potasse caustique; le protoxyde passe
nt de bioxyde. Ordinairement on mêle le bain avec une solu-
d'étain acide de manière à neutraliser l'alcali et à précipiter
go blanc; c'est ensuite avec ce précipité qu'on imprime.

a *cuve au pastel* est principalement en usage dans la teinture
laines en poil destinées à la fabrication des draps; c'est la cuve
nd la plus généralement employée dans les ateliers de tein-
. Autrefois avant l'introduction de l'indigo en Europe, alors
e pastel seul était employé pour la teinture en bleu, cette plante
it dans la composition de la cuve en raison de sa matière colo-
e; mais aujourd'hui on s'en sert plutôt pour déterminer dans
ve une fermentation par l'effet de laquelle l'indigo soit ré-
comme dans les autres cuves, composées avec des substances
iques avides d'oxygène. Cette cuve se monte de la manière
nte : on chauffe de l'eau jusqu'à 90°; après y avoir introduit
stel, soit frais, soit en coques[1], on y ajoute, au bout de quel-
temps, de la chaux éteinte et de l'indigo en poudre, ainsi qu'un
de son et de garance, et on laisse reposer ce mélange; peu à
la masse entre en fermentation, l'indigo se réduit et se dissout
le bain alcalin.

l est difficile de se rendre compte d'une manière satisfai-
te du rôle particulier de la garance et du son dans la cuve
pastel. Il est probable que les parties amylacées ou gom-
ses, ainsi que la pectine contenues dans ces substances, se
nforment d'abord en acide lactique, puis en acide butyrique,
ue c'est l'hydrogène mis en liberté dans cette métamorphose
exerce sur l'indigo bleu une action réductrice. Quant au pastel,
prouve une véritable fermentation putride, car il donne lieu à
abondant dégagement d'ammoniaque, et cet alcali tient l'indigo

[1] On donne, dans le commerce, le nom de *coques de pastel* à de petites boules co-
s qu'on prépare avec les feuilles de pastel réduites en pâte, après avoir éprouvé un
mencement de fermentation putride; ces coques ont une couleur brunâtre, et exha-
ne légère odeur ammoniacale.

blanc en dissolution. Les deux espèces de fermentations semb nécessaires pour que la cuve donne de bons résultats : en e c'est le pastel qui, en se putréfiant produit les substances part lières qui provoquent la réduction de l'indigo; mais, si on l' ployait seul, l'indigo finirait par se détruire lui-même, et cette fermentation putride et ammoniacale qu'on parvient à co balancer en quelque sorte par la fermentation acide du son e la garance. Le rôle de la chaux consiste principalement à sa l'acide produit par la fermentation de ces substances, et à l pêcher de se porter sur l'ammoniaque par laquelle l'indigo l est tenu en dissolution ; elle modère également la marche de la mentation, et contribue à éviter qu'elle ne se porte sur les ments de l'indigo.

La *cuve d'Inde* ou à *la potasse*, fort en usage à Elbeuf et à l viers, est une autre cuve à chaud, principalement destinée teinture de la laine et de la soie; elle est aussi basée sur la fer tation, et se monte avec de la potasse, de la garance et du son est plus chère que la cuve au pastel, mais elle est aussi plus f à conduire, et donne un bain plus chargé en couleur.

La *cuve à l'urine* n'est plus employée que dans de petits ate et dans un petit nombre de localités, comme Verviers, po teinture de la laine. L'urine putréfiée fournit tout à fois les prin réducteurs de l'indigo bleu et l'ammoniaque nécessaire à dis tion de l'indigo blanc.

A la liste précédente des cuves employées dans la teinture, n devons encore ajouter la *cuve au sucre* de M. Fritzsche [1], don servent les chimistes pour se procurer l'indigo bleu à l'état c tallisé. Elle consiste dans l'emploi du glucose combiné avec la so ou la potasse comme moyen de réduction, et dans celui de l'al comme solvant, au lieu de l'eau. Lorsqu'on ajoute de l'indi une solution alcoolique et bouillante de l'alcali, qu'on y mel une solution également alcolique et chaude de glucose, l'indi réduit, et l'on obtient, l'air étant entièrement intercepté, une so tion rouge qui attire promptement l'oxygène de l'air et dépos l'indigo à l'état cristallin, en parcourant toutes les nuances du ro et du violet jusqu'au bleu. Lorsque l'oxydation est terminée, o une liqueur brune où nagent des cristaux d'indigo. M. Fritzs

[1] FRITZSCHE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLIV, 290.

se 125 grammes d'indigo brut en poudre sur de l'alcool bouillant 75 centièmes dans un flacon de la capacité de 6 kilogrammes, il y ajoute 200 grammes d'une solution très-concentrée de de dans l'alcool bouillant; il remplit entièrement le flacon d'al- bouillant, l'agite et l'abandonne au repos. Le liquide clair sur- nant, étant décanté, donne, par le repos à l'air, 60 grammes digo cristallisé. On achève la purification du produit, en le la- d'abord avec de l'alcool, puis avec de l'eau bouillante, jusqu'à ne le liquide passe clair.

1763. L'indigotine pure, préparée par voie humide, possède couleur bleue foncée, avec un reflet pourpre; elle prend par ttement un éclat métallique et cuivré. Elle est sans saveur ni r, et sans action sur les papiers réactifs. Sa pesanteur spécifique gale à 1,35. Elle est tout à fait insoluble dans l'eau, l'alcool, r, les huiles grasses, les huiles essentielles, les acides et les al- étendus.

le se volatilise en répandant des vapeurs pourpres, si on en tte quelques parcelles sur une lame de platine chauffée au e sombre; mais, quand on la chauffe en vase clos, elle se dé- pose en plus grande partie. Soumise à la distillation sèche, elle e une petite quantité de substance non altérée, du carbonate cyanhydrate d'ammoniaque, une huile empyreumatique, de line et beaucoup de charbon. On peut toutefois la sublimer en rant avec certaines précautions; la sublimation s'effectue à 290° ron. Pour l'avoir dans cet état, M. Dumas expose dans un têt couche mince d'indigo concassé à l'action d'une douce cha- : bientôt il se forme à la surface de l'indigo un lacis de cris- qu'on enlève avec une pince; comme il y reste toujours atta- quelques parcelles de charbon, il faut les soumettre à un e attentif, en les examinant à l'aide de la loupe. M. Laurent[1] se ure d'abord de l'indigo pur, par voie de réduction, et le dis- ensuite dans le vide, en opérant dans une cornue de la gros- d'un œuf : les cristaux d'indigotine se déposent alors sur le de la cornue; mais, comme ils sont souillés par des traces de tières huileuses et résineuses, il faut encore les laver avec de her; les cristaux du fond de la cornue sont mêlés avec un peu charbon.

[1] LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 371.

Suivant M. Laurent, la forme de l'indigo sublimé est celle d'un prisme à six pans dont les bases sont remplacées par deux faces qui paraissent se couper sous un angle obtus. Ces cristaux dérivent d'un prisme à base rhombe, dont les angles sont de 32° et 148°.

La composition de l'indigo bleu [1] a été établie par W. Crum, confirmée par les travaux postérieurs de MM. Dumas, Laurent, Erdmann [2]. On doit particulièrement à ces deux derniers chimistes la connaissance des métamorphoses de l'indigo.

L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur l'indigo, mais l'acide concentré, surtout fumant, le dissout aisément, sans dégagement de gaz, mais en produisant plusieurs dérivés sulfuriques (§ 17[illegible]). Lorsqu'on dirige sur l'indigo les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre, la matière s'échauffe, et il se produit, suivant Doebereiner [3], un liquide pourpre qui s'y prend par le refroidissement en une masse cramoisie; ce produit se dissout dans l'acide sulfurique étendu avec une couleur violette, et dans l'eau avec une couleur bleue foncée.

Bouilli avec de l'acide chromique concentré, l'indigo bleu est détruit entièrement, en donnant lieu à un abondant dégagement d'acide carbonique et en produisant de l'oxyde de chrome. Avec une solution étendue d'acide chromique, on obtient de l'isatine.

$$\underset{\text{Indigo bleu.}}{C^{16}H^{5}NO^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^{5}NO^{4}}.$$

D'autres agents d'oxydation transforment également l'indigo en isatine. Ce produit s'obtient, par exemple, lorsqu'on chauffe doucement de l'indigo délayé dans l'eau avec de l'acide nitrique dilué. Mais l'oxydation va plus loin, si l'on traite l'indigo par l'acide nitrique concentré; ainsi, en introduisant de la poudre d'indigo dans un mélange bouillant de 1 p. d'acide nitrique fumant et de 15 p. d'eau, on obtient, par le refroidissement, des cristaux d'acide nitrosalicylique (indigotique, § 1620). Sous l'influence d'une ébullition prolongée avec de l'acide nitrique de 1,43, l'indigo se convertit en acide picrique (trinitrophénique, § 1373). Ces deux derniers produits renferment :

Acide nitrosalicylique. $C^{14}H^{5}(NO^{4})O^{6}$,
Acide picrique. . . . $C^{12}H^{3}(NO^{4})^{3}O^{2}$.

[1] Le cyanure de benzoïle est isomère de l'indigo bleu.
[2] O. L. Erdmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, XIX, 321; XXII, 257; XXIV, 1.
[3] Doebereiner, *Journ. de Pharm.*, VI, 340.

On voit par ces formules que les deux acides résultant de l'oxy-
ion de l'indigo bleu renferment moins de carbone que cette
tance ; leur formation est donc probablement accompagnée de
de l'acide carbonique ou de l'acide oxalique.

D'après les expériences de M. Fritzsche, il se produirait en
re, par l'action de l'acide nitrique, un composé volatil, cristal-
t en aiguilles à la température ordinaire, et fondant par la
leur en un liquide jaune ; ce composé serait soluble dans l'eau,
i communiquerait une agréable odeur aromatique.

La potasse diluée n'attaque pas l'indigo, mais la potasse concen-
peut agir sur lui comme agent d'oxydation. Lorsqu'on ajoute
à peu de l'indigo en poudre à une lessive de potasse de 1,45,
ée à l'ébullition, l'indigo se dissout avec une couleur orangée,
petits cristaux jaunes se séparent de la masse. Si l'on ajoute de
à la masse refroidie, elle se dissout avec une couleur jaune
âtre, et commence immédiatement à déposer de l'indigo bleu
la quantité augmente peu à peu ; si l'on neutralise la liqueur
ine par un acide, on obtient un précipité rouge sale et bleuâ-
que M. Fritzsche a décrit sous le nom d'*acide chrysanilique*.
ce savant n'a pas bien saisi la réaction déterminée par l'hy-
e de potasse : dans mon opinion, cet agent a pour effet d'oxy-
une partie de l'indigo, en le faisant passer à l'état d'isatine ou
ôt d'acide isatique qui produit la coloration rouge du mélange,
dis qu'une autre partie de l'indigo bleu fixe de l'hydrogène pour
convertir en indigo blanc ; c'est ce dernier alors qui régénère
l'indigo bleu par la réoxydation, au contact de l'air, du produit
ous dans l'eau :

$$C^{16}H^{5}NO^{2} + KO, HO + 2\,HO = C^{16}H^{6}NKO^{6} + 2\,C^{16}H^{5}NO^{2}, H^{2}.$$

Indigo bleu. Isatate de potasse. Indigo blanc.

On voit par cette équation que l'acide chrysanilique ne peut
e qu'un mélange d'isatine, d'indigo blanc, et probablement aussi
produits d'une action ultérieure de la potasse.

Lorsqu'on fait fondre l'indigo avec l'hydrate de potasse, il se dé-
ge du gaz hydrogène ; si l'on dissout ensuite dans l'alcool la masse
ndue, et qu'on l'abandonne au contact de l'air, on obtient par
évaporation des cristaux de phényl-carbamate de potasse (anthra-
ate de potasse, § 125) ; si l'on distille l'indigo avec de l'hydrate de
otasse, il passe de l'aniline ou phényl-ammoniaque. En chauffant
300 de l'indigo avec de l'hydrate de potasse solide, on peut aussi

obtenir de l'acide phényl-carbonique ou salicylique[1]. Tous ces p duits qui ne renferment plus le même carbone que l'indigo, s évidemment le résultat de la transformation ultérieure de l'isat par l'action prolongée de l'hydrate de potasse; leur formation accompagnée d'un dégagement d'hydrogène, en même temps la potasse se carbonate. On a d'ailleurs :

$$\underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^{5}NO^{4}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. isatique.}}{C^{16}H^{7}NO^{6}}.$$

$$\underset{\text{Ac. isatique.}}{C^{16}H^{7}NO^{6}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. phényl-carbam.}}{C^{14}H^{7}NO^{4}} + C^{2}O^{4} + H^{2}.$$

$$\underset{\text{Ac. isatique.}}{C^{16}H^{7}NO^{6}} + 4\,HO = \underset{\text{Ac. salicyl.}}{C^{14}H^{6}O^{6}} + C^{2}O^{4} + H^{2} + NH^{3}.$$

$$\underset{\text{Ac. phényl-carb.}}{C^{14}H^{7}NO^{4}} = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}N} + C^{2}O^{4}.$$

On remarque que les produits d'oxydation auxquels l'indig subséquemment l'isatine donnent naissance, sous l'influence de cide nitrique ou de la potasse, rentrent tous dans le groupe licylique et dans le groupe phénique[2].

Lorsqu'on fait bouillir l'indigo délayé dans l'eau avec du oxyde de plomb puce, une partie de l'indigo entre en dissoluti en décomposant le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, M. E mann a obtenu une matière brune résineuse, ainsi qu'une su tance cristalline dont la nature n'est pas connue.

En présence des alcalis ou des terres alcalines, les substances c miques avides d'oxygène opèrent la réduction de l'indigo bleu le font passer à l'état d'indigo blanc; cette réduction a lieu s l'influence des sulfites, des phosphites, du phosphore, du sulf de potassium, du sulfure de calcium, du sulfure d'arsenic, des stanneux, ferreux et manganeux, des métaux tels que le fer, le z et l'étain, de l'amalgame de potassium, du glucose et d'autres su tances organiques.

A l'état sec, le chlore et l'indigo bleu ne réagissent pas, ni à t température basse, ni à 100°. Mais si l'on dirige un courant chlore dans l'indigo délayé dans l'eau, celle-ci est décompos

[1] Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIII, 113.

[2] En traitant l'indigo par l'hydrate de potasse, M. Muspratt (*Ann. der Chem. Pharm.*, LI, 271) a observé la formation de l'acétate de potasse, et moi-même j'ai tenu, dans des circonstances semblables, du valérate de potasse. Ces produits n'ap tiennent évidemment pas à l'indigotine pure, mais aux matières étrangères contenues l'indigo du commerce.

du chlore se complique d'une oxydation aux dépens de de l'eau. Les composés chlorés qu'on obtient ainsi déri- le l'isatine (§ 1775), soit de l'acide phénique (§ 1358) ou : (§ 1416); suivant les circonstances, il se produit, en effet, risatine, de la bichlorisatine, de l'acide trichlorophénique ichloraniline. L'oxydation de l'indigo, par l'intermédaire , donne par conséquent naissance à des composés qui ap- ıt aux mêmes groupes que les composés produits par : l'acide nitrique ou de l'hydrate de potasse.

ne se comporte comme le chlore.

ı'agit pas sur l'indigo délayé dans l'eau; un mélange sec :orps se décompose par la chaleur.

Essais de l'indigo. — L'indigo du commerce se présente morceaux ou en pains cubiques d'un bleu violacé; il est qualité lorsqu'il est très-léger, qu'il prend un aspect le frottement d'un corps dur et poli, qu'il est sans ger- ıu'il n'offre pas à l'intérieur des cavités tapissées de veines blanchâtres. Les meilleures sortes d'indigo sont assez lé- · nager sur l'eau.

le principe colorant donne seul de la valeur à l'indigo, et ractères extérieurs du produit ne fournissent à cet égard ıdications fort incertaines, il faut recourir à des procédés qui permettent d'évaluer avec exactitude les proportions tine. L'indigo, d'ailleurs, est très-sujet à la fraude, et il rare d'y trouver du sable, de la terre, de la poudre de la fécule, ou d'autres substances étrangères, sans compter introduit nécessairement le procédé d'extraction [1], ou qui

, en faisant agir sur l'indigo du commerce, à chaud et successivement, que étendu, la potasse concentrée et l'alcool, a pu en extraire trois substances 1° une substance glutineuse; 2° une substance brune; 3° une substance

ce glutineuse est soluble dans les acides, l'eau et l'alcool; au moyen de eut la séparer des sulfates.

ce brune est soluble dans la potasse; elle donne avec cet alcali un liquide tiltrer et d'une couleur très-foncée, d'où on la peut précipiter par un acide. :t par la chaleur et se boursoufle en répandant une odeur semblable à celle ıimales en combustion; à la distillation sèche, elle donne une huile empy- u fluide et une eau très-ammoniacale.

r rouge est insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis, mais elle ıs l'alcool et l'ether. Etendues, ses solutions sont d'un beau rouge; con- sont d'un rouge sombre. Chauffée à l'air, elle fond et s'enflamme; distillée

résultent des avaries auxquelles l'indigo a pu être exposé pe le transport. Les bonnes sortes d'indigo renferment de 75 à 80 d'indigotine.

Pour y découvrir les matières minérales, on dessèche d'a au bain-marie l'indigo réduit en poudre, afin d'en chasser hygrométrique; celle-ci varie de 3,5 à 6 p. c. dans les qu non mouillées frauduleusement; puis on calcine dans un set de platine la matière desséchée. Les bons indigos ne don généralement pas plus de 7 à 10 p. c. de cendres. Il est aisé e par le lavage des cendres d'y reconnaître le sable, la poud plomb, etc.

La couleur pâle, la grande densité et la friabilité des pains digo indiquent ordinairement une addition de fécule, quelqu colorée par l'iode. On traite alors l'indigo par de l'eau bouil un peu alcalisée, et, après avoir neutralisé le liquide filtré par ques gouttes d'acide, on y décèle la présence de la fécule à l' d'une solution d'iode.

Plusieurs procédés chimiques ont été proposés pour la d mination de la richesse de l'indigo en matière colorante : ils r sent en général sur la décoloration qu'éprouve l'indigotine l'influence du chlore et d'autres agents d'oxydation ou de ch ration.

Berzélius s'est servi à cet effet d'une solution saturée de ch

dans le vide, elle donne un sublimé incolore et cristallisé. L'acide nitrique la forme en une matière jaune.

Des matières semblables ont été obtenues par M. Chevreul.

L'indigo Guatimala a fourni à ce dernier chimiste :

En dissolution dans l'eau.	ammoniaque. . . . . matière verte. . . . . un peu d'indigo désoxydé. extractif. . . . . gomme. . . . .
En dissolution dans l'alcool.	matière verte. . . . . résine rouge. . . . . un peu d'indigo. . . . .
En dissolution dans l'acide chlorhydrique.	résine rouge. . . . . carbonate de chaux. . . . . oxyde rouge de fer. . . . . alumine. . . . .
Un résidu formé de.	silice . . . . . indigo pur. . . . .

:nd un certain volume d'une semblable solution, on y fait · par petites portions l'indigo réduit en poudre fine et pesé ce, tant qu'il se dissout avec une couleur jaune, et l'on ıine par une nouvelle pesée la quantité de matière non con- :e; on fait ensuite un essai pareil avec de l'indigotine pure c d'autres sortes d'indigo dont il s'agit d'évaluer compara- nt la richesse en matière tinctoriale. Comme l'eau chlorée : à la longue, il est évident qu'on ne peut pas la titrer long- à l'avance.

ıchlumberger [1] opère la décoloration au moyen du chlorure ıx; il dissout d'abord l'indigo en le mettant en digestion, ı 60°, pendant quelques heures, avec de l'acide sulfurique t; puis, la dissolution étant opérée, il la délaye exactement :au distillée, et il remplit de cette liqueur une burette gra- d'où il la verse goutte à goutte dans uue mesure con- chlorure de chaux, jusqu'à ce que cet agent cesse de la rer; il note le nombre des degrés qu'il faut y verser pour r ce résultat, et il procède ensuite de la même manière avec ılution d'un indigo pris comme type; la richesse tinctoriale ligos essayés est évidemment en proportion inverse de la é de sulfate bleu consommée dans chaque essai.

ant M. Bolley [2], le chlore et le chlorure de chaux peuvent placer avantageusement, dans ces sortes d'essais, par un e d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. On broie dre fine 1 gramme d'indigo et on le laisse en digestion pen- ıelques heures avec 10 grammes d'acide sulfurique fumant, ıt soin d'agiter de temps à autre pour favoriser la dissolution; étant opérée, on verse la liqueur dans une capsule conte- kilogramme d'eau, et, après y avoir ajouté 50 grammes d'a- lorhydrique concentré, on porte la liqueur à l'ébullition. : part, après avoir fait dissoudre 0 gr. 250 de chlorate de po- ns 100 grammes d'eau, on remplit de cette solution une bu- aduée, et l'on verse goutte à goutte la solution du chlorate liqueur bouillante jusqu'à ce que sa couleur bleue soit passée ı-rouge. Plus la richesse de l'indigo est grande, plus il ridemment de chlorate.

[1] ıBERGER, *Bullet. de la Soc. industr. de Mulhouse*, vol. XV.
[2] EY, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 242.

Dans ces derniers temps, M. Penny[1] a remplacé le chlorate le bichromate de potasse; la marche est d'ailleurs la même dans le procédé précédent. Suivant M. Penny, 10 p. d'indigo préparée par la méthode de M. Fritzsche, exigent exactem pour se décolorer, 7 ½ p. de bichromate de potasse.

Dérivés sulfuriques de l'indigo bleu[2].

§ 1765. Lorsqu'on délaye de l'indigo bleu dans l'acide sulfu fumant, il se développe de la chaleur, et il se produit une di tion bleue (*bleu de Saxe* ou de *composition*) qui renferme d *cide sulfindigotique;* la dissolution s'effectue aussi d'une ma complète si l'on emploie de l'acide sulfurique concentré, et q porte le mélange à 50 ou 60°. La liqueur est d'un bleu foncé, et être étendue d'eau sans se troubler; toutefois, si l'on ne pren un excès d'acide sulfurique, il reste ordinairement une po pourpre d'*acide sulfophénicique*, insoluble dans les acides d dus et soluble dans l'eau pure avec une couleur bleue.

D'après les analyses de M. Dumas, ces deux acides renfer les éléments de l'indigotine et de l'acide sulfurique anhydre :

Acide sulfindigotique . . $C^{16}H^{5}NO^{2},S^{2}O^{6}$.

Acide sulfophénicique. . $2C^{16}H^{5}NO^{2},S^{2}O^{6}$.

Suivant Berzélius, un troisième acide, l'*acide hyposulfindigo* se produit en même temps que l'acide sulfurique par la dissol de l'indigo dans l'acide sulfurique fumant; on ne l'a pas ana

On ne connaît aucun moyen d'extraire de nouveau l'indig de ces composés sulfuriques.

Leur solution blanchit à la longue; elle jaunit immédiate par l'addition d'une petite quantité d'acide nitrique. Ce dernie ractère est utilisé par les chimistes, dans l'analyse qualitative, p la découverte de l'acide nitrique.

§ 1766. *Acide sulfindigotique*, dit aussi acide sulfindylique cérulo-sulfurique, $C^{16}H^{5}NO^{2}, S^{2}O^{6}$. — La dissolution complète l'indigo bleu s'effectue aussi bien par l'acide sulfurique mono draté que par l'acide sulfurique fumant, c'est-à-dire chargé d'ac anhydre, mais elle exige 15 p. du second et 6 p. seulement

[1] PENNY, *The Quart. Journ. of the Chem. Soc.* V, 297; et *Journ. f. prakt. Ch* LVIII, 314.

[2] W. CRUM. *loc. cit.* — BERZÉLIUS, *loc. cit.* — DUMAS, *loc. cit.*

de plus, l'emploi de l'acide monohydrate réclamé l'in-
n de la chaleur.

end la solution sulfurique de 30 à 50 fois son volume
l'on sépare l'acide sulfophénicique à l'aide du filtre; la li-
ueuse contient en solution l'acide sulfindigotique et l'a-
ɔsulfindigotique (M. Dumas ne mentionne pas ce dernier
'oici comment Berzélius conseille d'opérer la séparation
acides : on met la liqueur aqueuse en digestion à une
aleur avec de la laine ou de la flanelle, préalablement la-
ıvon, au carbonate de soude étendu, et à l'eau ; la laine
des deux acides bleus, tandis que l'acide sulfurique libre
ıs la dissolution et peut s'enlever complétement par des
l'eau. La laine teinte en bleu est ensuite mise à digérer
'eau additionnée d'un peu de carbonate d'ammoniaque;
nt ainsi une liqueur bleue foncée, tandis que la laine se dé-
ıtièrement. On évapore cette liqueur à 50°, et l'on reprend
par de l'alcool de 0,83; celui-ci ne s'empare que de l'hy-
ligotate d'ammoniaque, sans dissoudre le sulfindigotate.
ɔ, pour effectuer d'une manière complète la séparation des
des bleus, propose de ne les enlever que partiellement de
r bleue au moyen de la laine, attendu que celle-ci s'empare
de préférence de l'acide sulfindigotique, tandis que l'acide
indigotique ne vient s'y fixer qu'après que la liqueur ne
ɔ plus d'acide sulfindigotique). Pour extraire l'acide du
otate d'ammoniaque, on dissout celui-ci dans l'eau, et on
ɔ l'acétate de plomb à la solution; il se produit ainsi un
: de sulfindigotate de plomb qu'on décompose par l'hydro-
furé, après l'avoir délayé dans l'eau. On obtient ainsi un
aune ou presque incolore qui bleuit à l'air, et qui, éva-
50°, laisse l'acide sulfindigotique sous la forme d'un résidu
ɔ, de couleur bleue.

le sulfindigotique devient humide à l'air; il est fort soluble
ıu et l'alcool; il a une saveur acide et astringente, ainsi
ɔdeur agréable particulière. Soumis à l'action de la chaleur,
ɔompose en dégageant du gaz sulfureux, du sulfite d'am-
ıe, de l'eau et une petite quantité d'une huile volatile, en
ɔmps qu'il laisse un charbon difficile à brûler. Le sulfite
se colore en bleu par la dissolution dans l'eau.

u'on introduit de la limaille de fer ou de zinc dans la so-

lution de l'acide sulfindigotique, ces métaux se dissolvent dégagement d'hydrogène, en donnant une liqueur bleue; cel se décolore entièrement par la présence d'un excès d'acide; l lution reprend rapidement sa couleur bleue au contact de l'a

A la température ordinaire, l'hydrogène sulfuré ne déc pas la solution de l'acide sulfindigotique; mais, si l'on chau 50°, il se dépose du soufre et l'on obtient une liqueur inco Les acides libres entravent cette décoloration. Si l'on évap dans le vide, sur de la potasse légèrement humectée, la sol contenant l'excès d'hydrogène sulfuré, on obtient un résid queux, jaune foncé, qui devient humide à l'air et prend une leur bleue. Le protochlorure d'étain décolore également l lution. Il résulte de ces faits que l'indigo blanc donne au combinaisons avec l'acide sulfurique.

Le charbon de bois et surtout le charbon animal se compo comme la laine avec l'acide sulfingotique; le charbon décolor tièrement la solution acide, et l'eau n'en extrait pas l'acide l celui-ci ne cède qu'à l'action des alcalis carbonatés.

§ 1767. Les *sulfindigotates* s'obtiennent directement en rant l'acide sulfindigotique par des bases. On les obtient, pa vaporation, sous la forme de masses amorphes, doués d'un cuivreux plus prononcé encore que celui de l'indigo. Leur position se représente par la formule générale $C^{16}H^{4}MNO^{2},S^{2}O$

Les sels à base d'alcali sont peu solubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante; ils sont insolubles dans l'eau c nant en dissolution d'autres sels à base d'alcali. Ils sont insol dans l'alcool. Leur saveur est légèrement salée, et rappelle b coup l'indigo.

La solution de tous les sulfindigotates est bleue; elle p rouge lorsqu'on la regarde contre le soleil.

Les sulfindigotates se décolorent encore plus aisément que cide sulfindigotique, surtout en présence d'un alcali libre; t les substances réductrices de l'indigo bleu décolorent égale les sulfindigotates mélangés avec un excès d'alcali. Les solu décolorées bleuissent rapidement au contact de l'air. Un mé de sulfindigotate alcalin et de protochlorure d'étain dépose p peu au contact de l'air une poudre blanche, composée d'oxyde tain et d'indigo blanc. Les solutions décolorées reprennent i diatement leur couleur bleue par l'addition d'un sel ferriq

que, celui-ci passant alors à l'état de sel ferreux ou cuivreux. chaleur ne fait pas fondre les sulfindigotates; on peut les fer assez fort sans qu'il se décomposent; toutefois, à une temre très-élevée, ils dégagent de l'ammoniaque, du cyanhydrate noniaque, et des traces d'une huile volatile.

sel d'ammoniaque est beaucoup plus soluble que le sel de po-

sel de potasse renferme $C^{16}H^{4}KNO^{2}$, $S^{2}O^{6}$. Berzélius l'obtient uitant par le carbonate de potasse la laine teinte en bleu avec solution de l'indigo dans l'acide sulfurique; on évapore la ion et l'on reprend le résidu par l'alcool qui s'empare de l'hyfindigotate; on traite ensuite le sel par l'acide acétique et ol pour enlever l'excédant de carbonate.

ivant M. Dumas, on fait agir un excès d'acide sulfurique sur go bleu, et, après avoir séparé par le filtre l'acide sulfophéne, on sature la liqueur bleue par de l'acétate de potasse; tte le précipité bleu sur un filtre, et on le lave avec de l'acéle potasse jusqu'à ce que le liquide qui passe commence à r; puis on lave le sel avec de l'alcool, qui enlève l'acétate. eau froide dissout 1/140 de sulfindigotate de potasse en se co-t en bleu foncé; l'eau bouillante le dissout aisément, et, si la ion est saturée, l'excès du sel se dépose, par le refroidisse-, en flocons bleus. A l'état sec, le sel présente un reflet cuivré. ffé en vase clos avec de l'eau de chaux, il se colore en vert et peu en pourpre, en produisant des corps qui n'ont pas enété analysés. (Voy. § 1771.)

sulfindigotate de potasse se trouve, dans le commerce, en ou en poudre sèche sous les noms d'*indigo précipité, indigo in, indigo soluble, bleu solide*. On l'emploie pour azurer le et pour produire des bleus très-purs sur laine.

sel de soude ressemble au sel de potasse; il est plus soluble lui dans les solutions salines.

sel de baryte renferme $C^{16}H^{4}BaNO^{2}$, $S^{2}O^{6}$. Pour se procurer l, il faut dissoudre le sulfindigotate de potasse pur dans une de quantité d'eau distillée bouillante, y ajouter un excès de rure de baryum, filtrer la liqueur bouillante, et laver le filtre u bouillante. Le sulfindigotate de baryte qui se forme est assez ble à chaud pour que les liqueurs qui passent soient fortement rées; mais il est peu soluble à froid, de sorte que du jour

au lendemain ces liqueurs se prennent en une sorte de gelée.

Le *sel de chaux* est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool qui le précipite en flocons bleus.

Le *sel de magnésie* est fort soluble dans l'eau, et n'est pas précipité par un excès de sulfate de magnésie.

Le *sel d'alumine* est aussi fort soluble dans l'eau. Lorsqu'on mélange un sulfindigotate alcalin avec un sel d'alumine, il se précipite, par l'addition de l'ammoniaque, un sous-sel bleu dont la couleur se fonce par la dessiccation ; un excès d'alcali en extrait l'acide sulfindigotique.

Le *sel de plomb* se précipite sous la forme de flocons bleu foncé, légèrement solubles dans l'eau, lorsqu'on mélange de l'acétate de plomb avec du sulfindigotate de potasse. Le sous-acétate de plomb donne un précipité bleu clair, qui se fonce davantage par la dessiccation.

§ 1768. *Acide hyposulfindigotique.* — Nous avons dit plus haut que, suivant Berzélius, cet acide est contenu, en même temps que l'acide sulfindigotique, dans le sulfate d'indigo, et qu'il entre dans la composition du sel d'ammoniaque, soluble dans l'alcool, qu'on obtient en traitant par le carbonate d'ammoniaque la laine teinte en bleu par le sulfate d'indigo.

Pour isoler l'acide hyposulfindigotique, on précipite la solution alcoolique de son sel d'ammoniaque par une solution également alcoolique d'acétate de plomb. Le précipité étant délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, on obtient un liquide jaune, que le contact de l'air rend de nouveau bleu et convertit en acide hyposulfindigotique.

La solution alcoolique de l'hyposulfindigotate d'ammoniaque est complétement précipitée, non par l'acétate de plomb neutre, mais par le sous-acétate ; il faut toutefois éviter d'employer ce dernier sel en excès, autrement la couleur du précipité tire sur le vert.

L'acide hyposulfindigotique s'obtient, par l'évaporation de sa solution, sous la forme d'une masse amorphe, qui devient humide à l'air. Il se comporte comme l'acide sulfindigotique avec l'hydrogène sulfuré, le zinc, le fer et le charbon.

§ 1769. Les *hyposulfindigotates* ressemblent beaucoup au sulfindigotates ; les sels à base d'alcali se distinguent surtout de ces derniers par leur solubilité dans l'alcool de 0,84. Chauffés douce-

. ils perdent de l'acide sulfureux, sans se décolorer; à une
érature plus élevée, ils verdissent et donnent un sublimé de
te d'ammoniaque.

s *sels d'ammoniaque, de potasse* et *de soude* s'obtiennent en
ant par les carbonates correspondants la laine teinte au sulfate
digo, évaporant à siccité et reprenant par l'alcool, qui ne dis-
que les hyposulfindigotates.

e *sel de baryte* se précipite, lorsqu'on mélange le sel de potasse
du chlorure de baryum, sous la forme de flocons d'un bleu
é. Il est fort soluble dans l'eau pure; la solution donne par
poration un résidu doué d'un éclat cuivreux. Lorsqu'on ajoute
arbonate de baryte à une solution d'acide hyposulfindigotique
nant de l'acide sulfurique libre, le précipité entraîne toute
atière bleue, et la liqueur surnageante est incolore.

es *sels de chaux* et *de magnésie* sont fort solubles dans l'eau et
hol.

e *sel d'alumine* se comporte comme le sulfindigotate corres-
nant.

e *sel de plomb* s'obtient en précipitant une solution alcoolique
el d'ammoniaque par une solution alcoolique d'acétate de
nb. C'est une poudre bleue qui se dissout dans l'eau lentement,
d'une manière complète; elle est peu soluble dans l'alcool, et
ède une saveur astringente.

1770. *Acide sulfophénicique;* acide sulfopurpurique (Dumas),
icine, ou pourpre d'indigo, $C^{32}H^{10}N^2O^4,S^2O^6$. — Cet acide reste
e filtre dans les préparations des deux acides précédents, lors-
on emploie 8 à 10 parties d'acide sulfurique seulement pour
partie d'indigo pur. Après avoir laissé le produit s'égoutter
plétement, on lave avec de l'eau aiguisée par de l'acide chlor-
rique pur, jusqu'à ce que les eaux de lavages soient bien
mptes d'acide sulfurique. Il se produit surtout aussi quand on
nge de l'indigo avec de l'acide sulfurique fumant, et qu'on
joute de l'eau immédiatement après la mixtion; il se sépare
s à l'état d'un précipité pourpre.

avé à l'eau pure, cet acide se dissout avec la même couleur
e, propre à l'acide sulfindigotique; mais, quand on sature la
tion par des alcalis, par l'acétate de potasse ou par d'autres
, il se précipite des sulfophénicates en flocons pourpres.

hauffé à 200°, l'acide sulfophénicique commence à s'altérer.

Il donne, par la distillation sèche, un gaz rouge qui se cond sous forme cristalline comme l'indigo.

Les *sulfophéniçates* sont rouges à l'état sec, et bleus en sol aqueuse. Abandonnés avec de l'acide sulfurique concentré, l convertissent en sulfindigotates. Ils se décolorent, comme ces niers, sous l'influence des corps réducteurs.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient avec un autre sel d'ammon et la solution de l'acide sulfophénicique. Soumis à l'action chaleur, il dégage de l'acide sulfureux et du sulfite d'ammon ansi qu'une vapeur rouge qui condense en une matière sem à l'indigo bleu; ce sublimé a un reflet vert, et ne devient pa vré par le frottement.

Le *sel de potasse*, $C^{32}H^{9}KN^{2}O^{4}$, $S^{3}O^{6}$ + 2 aq. (?), s'obti dissolvant l'acide sulfophénicique dans l'eau, et ajoutant de l'a de potasse au liquide. Il se précipite alors des flocons pou qui sont à laver d'abord avec une dissolution d'acétate de po puis avec de l'alcool.

Il se dissout dans 100 p. d'eau. Il a donné par la calci 21,4 p.c. de sulfate de potasse (Dumas; le calcul exigerait 21,8

Le *sel de soude* s'obtient comme le sel de potasse.

Les *sels de chaux*, de *magnésie*, *d'alumine*, *de fer*, *d'étain cuivre* précipitent la solution de l'acide sulfophénicique, fort diluée.

§ 1771. *Produits de décomposition des dérivés sulfuriq l'indigo.*— Berzélius a signalé plusieurs métamorphoses des sulfindigotiques, qui auraient besoin d'être soumises à une no étude.

α. *Acide sulfoviridique*. Lorsqu'on évapore au bain-mar solution d'hyposulfindigotate de baryte, elle devient verte; sidu est alors bien plus soluble dans l'eau et l'alcool qu'av traitement. Le sous-acétate de plomb produit dans la solu précipité vert grisâtre qui, décomposé par l'hydrogène s donne une liqueur verte. Celle-ci étant évaporée, on obti masse verte et dure, de l'aspect de la gomme, très-acide et s dans l'alcool absolu; vues contre le jour, les solutions de ce p paraissent rouges.

β. *Acide sulfopurpurique*. Si l'on chauffe dans un vase c 1 p. de sulfindigotate de potasse dissous dans 50 p. d'eau de c la liqueur prend une couleur pourpre; filtrée, elle laisse à l'é

de du carbonate de chaux coloré en brun foncé. On enlève
ès de chaux de la liqueur filtrée au moyen d'un courant d'acide
onique, et l'on évapore à siccité la liqueur ainsi traitée. Si l'on
ensuite de l'alcool sur le résidu, l'alcool se colore en rouge,
en dissoudre beaucoup; la matière non dissoute par l'alcool
ssout dans l'eau avec une belle couleur pourpre foncée, et la
ion précipite l'acétate de plomb en rouge brun. Ce précipité
décomposé par l'hydrogène sulfuré, on obtient une belle solu-
pourpre d'acide sulfopurpurique, laquelle donne par l'évapo-
une masse amorphe et dure, de couleur brune.

liqueur d'où le sulfopurpurate de plomb a été précipité
e avec le sous-acétate de plomb un précipité gris qui est un
ge de sulfoviridate et de sulfopurpurate de plomb; un troi-
sel jaune particulier reste en dissolution.

Acide sulfoflavique. Si l'on traite le sulfindigotate de potasse
eau de chaux au contact de l'air, la couleur du liquide, d'a-
verte, passe au rouge et finalement au jaune. Si l'on sature
dant de chaux par un courant d'acide carbonique, dès que la
du liquide est devenue franchement rouge, on obtient par
poration un résidu brun d'où l'alcool de 0,82 extrait une com-
on jaune. La solution alcoolique donne avec l'acétate de
b un précipité de couleur citrine, tandis qu'elle prend elle-
e une teinte rouge. Le précipité étant décomposé par l'hydro-
sulfuré, on obtient, par l'évaporation spontanée, des dendrites
s d'acide sulfoflavique. Cet acide possède une saveur fran-
ent acide.

Acide sulfofulvique et *acide sulforufique*. Le résidu d'où l'acide
lavique a été extrait par l'alcool se dissout dans l'eau avec
belle couleur rouge. La solution n'est pas précipitée par l'a-
de plomb neutre; mais elle donne avec le sous-acétate de
b un précipité rouge pâle, lequel, décomposé par l'hydrogène
é, fournit un acide rouge. La solution aqueuse se dessèche pa
poration en une masse extractive. L'alcool absolu extrait de
résidu un acide jaune rougeâtre, l'acide sulfofulvique; ce-
ci se présente, après l'évaporation, sous la forme d'une matière
rphe d'un jaune foncé. La partie insoluble dans l'alcool cons-
e l'acide sulforufique; cet acide se dissout dans l'eau vec une
couleur rouge, et reste, après l'évaporation, à l'état d'une
se amorphe, acide, d'un rouge foncé; le sel de plomb de

cet acide se dissout aisément dans l'eau aussi bien que dans l'alcool.

Isatine.

Composition : $C^{16}H^{5}NO^{4}$.

§ 1772. Ce corps[1], découvert en 1841, à peu près en même temps par M. Erdmann et par M. Laurent, se produit par l'oxydation de l'indigo sous l'influence de l'acide nitrique ou chromique,

$$\underset{\text{Indigo bleu.}}{C^{16}H^{5}NO^{2}} + O^{2} = \underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^{5}NO^{4}}.$$

Voici comment M. Laurent prescrit de préparer l'isatine. On réduit en poudre 1 kilogramme d'indigo du commerce, de bonne qualité; on le met dans une grande capsule de porcelaine avec de l'eau, de manière à en former une bouillie très-liquide. La capsule étant placée sur un feu modéré, on y verse peu à peu de l'acide nitrique ordinaire, en agitant de temps en temps la bouillie. Il se produit une assez vive effervescence; on continue d'ajouter l'acide et de faire bouillir le mélange, jusqu'à ce que la couleur bleue ait disparu. Il faut environ 600 à 700 gr. d'acide nitrique pour transformer complétement l'indigo. La liqueur est alors colorée en jaune et l'isatine est mêlée avec une grande quantité d'une matière brune. On verse plusieurs litres d'eau dans la capsule, on porte le tout à l'ébullition, et on filtre rapidement la liqueur bouillante. Au bout de quelques heures l'isatine se dépose sous la forme de petits cristaux mamelonnés rougeâtres. On verse l'eau-mère sur le résidu, on fait de nouveau bouillir, on filtre, et l'on recommence deux ou trois fois cette opération. On purifie les cristaux en les lavant avec de l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, puis en les faisant cristalliser dans l'eau pure et dans l'alcool.

M. Laurent a obtenu par ce procédé 180 grammes d'isatine pure avec un kilogramme d'indigo.

M. Hofmann[2] purifie l'isatine brute, mêlée de matière résineuse, en la dissolvant dans une lessive de potasse, et en précipitant partiellement la solution par l'acide chlorhydrique. La résine se séparant la première, on ajoute d'abord de l'acide chlorhydrique tant que le précipité possède une couleur noire ou brune, et jusqu'à ce

[1] O. L. Erdmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIV, 1. — Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 372. *Revue scientif.*, X, 300.

[2] Hofmann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 11.

la liqueur filtrée possède une teinte franchement jaune et se cipite en rouge vif. On sépare alors la résine par le filtre, et l'on nplète la précipitation par l'acide chlorhydrique. L'isatine ainsi tenue n'exige que quelques lavages à l'eau pour être assez pure. en complète la purification en la faisant cristalliser dans l'alcool illant.

Isatine forme tantôt de gros prismes aurore foncé, tantôt de s prismes rouge-jaunâtre doués de beaucoup d'éclat. Les cris- x appartiennent au système rhombique. Combinaison obser- ', ∞ P. ∞ P̆ ∞. P̈ ∞, ∞ Ṗ ∞ étant très-développé. Inclinaison faces, ∞ P : ∞ P = 133° 50′ à 133° 55′; Ṗ ∞ : P̈ ∞ = 127° 15′ 7° 30′. Elle est sans odeur, inaltérable à l'air, peu soluble dans n froide, plus soluble dans l'eau et l'alcool bouillants. Sa solu- ne rougit pas le tournesol. Elle fond par la chaleur, et répand vapeurs jaunes extrêmement irritantes; par le refroidissement, cristallise en une masse aciculaire. Chauffée sur une lame de ne, elle se volatilise en grande partie sans se décomposer; mais, d on la distille dans un tube, elle donne un abondant résidu de bon. Jetée sur un charbon ardent, elle répand la même odeur l'indigo.

'acide sulfurique de Nordhausen dissout l'isatine en se colorant run-rouge; par la chaleur, il la décompose rapidement.

'acide nitrique concentré la dissout en très-grande quantité; ide d'une douce chaleur, il se colore en rouge-brun, et, par froidissement, il la laisse cristalliser. Quand on fait bouillir, action est très-vive, et l'on obtient une matière résinoïde, ainsi de l'acide oxalique; M. Laurent n'a pas obtenu d'acide pi- ue dans cette réaction.

'acide sulfureux, en présence des alcalis, transforme l'isatine en sulfites (§ 1787).

e chlore et le brome convertissent l'isatine en dérivés par subs- ion (§ 1774). L'iode n'y paraît pas agir.

'hydrogène sulfuré et le sulfhydrate d'ammoniaque transfor- t l'isatine en isathyde (§ 1796), ou en dérivés sulfurés de l'isa- de (§ 1798) :

$$2\,C^{16}H^{5}NO^{4} + 2\,HS = 2\,C^{16}H^{5}NO^{4},\,H^{2} + S^{2}.$$

Isatine. Isathyde.

[1] G. Rose, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIV, 11.

La potasse caustique convertit l'isatine à froid en isatite, et à chaud en isatate de potasse :

$$\underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^5NO^4} + KO, HO = \underset{\text{Isatite de potasse.}}{C^{16}H^4KNO^4} + 2\,HO.$$

$$C^{16}H^5NO^4 + KO, HO = \underset{\text{Isatate de potasse.}}{C^{16}H^6KNO^6}.$$

Quand on distille l'isatine avec de l'hydrate de potasse, on obtient de l'aniline (§ 1411) :

$$\underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^5NO^4} + 4\,(KO, HO) = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^7N} + 4\,(CO^2, KO) + H^2.$$

L'ammoniaque, en agissant sur l'isatine, donne naissance à plusieurs produits (imésatine, imasatine, acide isamique, etc., § 1777), dont la nature varie suivant la concentration de l'ammoniaque et suivant le dissolvant de l'isatine.

Dérivés métalliques de l'isatine. Isatites ou sels isatinés.

§ 1773. Suivant M. Laurent, l'isatine peut échanger 1 at. d'hydrogène contre son équivalent de métal.

Le *sel de potasse* renferme probablement $C^{16}H^4KNO^4$. Lorsqu'on verse une solution concentrée de potasse sur l'isatine, celle-ci se dissout à froid, en donnant une liqueur d'un rouge violacé très-foncé. Si l'on étend d'eau et qu'on fasse bouillir, la couleur devient jaune pâle, et la dissolution renferme alors de l'isatate de potasse.

Le *sel de cuprammonium*, $C^{16}H^4(NH^3Cu)NO^4$, est un précipité bleu clair, qu'on obtient en versant de l'isatine ammoniacale dans de l'acétate de cuivre dissous dans l'ammoniaque.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^4AgNO^4$, est un précipité non cristallin, d'un rouge vineux, qu'on obtient en mélangeant du nitrate d'argent avec une solution alcoolique d'isatine. Si l'on verse du nitrate d'argent ammoniacal dans une solution alcoolique d'isatine additionnée de beaucoup d'ammoniaque, il se produit un précipité rouge et cristallin, représentant l'*isatite d'argent ammonium*, $C^{16}H^4(NH^3Ag)NO^4$.

Dérivés chlorés et bromés de l'isatine.

§ 1774. Ces dérivés, dont on doit la découverte à M. Erdmann, possèdent la composition de l'isatine, 1 ou 2 atomes d'hydrogène

orps étant remplacés par leur équivalent de chlore ou de

Chlorisatine. . . $C^{16}H^4ClNO^4$,
Bichlorisatine. . $C^{16}H^3Cl^2NO^4$,
Bromisatine. . . $C^{16}H^4BrNO^4$.
Bibromisatine. . $C^{16}H^3Br^2NO^4$.

substances sont remarquables par l'analogie extrême de le et propriétés qu'elles présentent avec l'isatine. Elles se tent comme celle-ci sous l'influence de la potasse caustique, monia que, de l'hydrogène sulfuré, des sulfites alcalins; dire qu'étant soumises à l'action de ces agents, elles donnent vés chlorés et bromés des corps que l'isatine produit dans nes réactions.

75. *Chlorisatine*[1], $C^{16}H^4ClNO^4$. — La matière jaune rouqui se forme en grande quantité par l'action du chlore sur bleu délayé dans l'eau, se compose d'un mélange de chlo- et de bichlorisatine qu'on sépare par des cristallisations dans ; la chlorisatine se dépose la première.

même corps se produit quand on fait passer du chlore dans tine, délayée dans l'eau, pendant que le liquide est légère- chauffé.

r purifier le produit, on le fait dissoudre dans l'alcool nt, qui le dépose, par le refroidissement, sous la forme de ismes lamelleux, très-éclatants.

cristaux de la chlorisatine sont de couleur orangée et apparit au système rhombique; ils sont isomorphes avec l'isatine. naison observée par M. G. Rose, $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$. Inclides faces, $\infty P : \infty P = 131°$; $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 134° 12'$.

est sans odeur et présente une saveur amère. Sa poussière s organes respiratoires et excite l'éternument. Chauffée à re, elle fond en un liquide brun, et exhale des vapeurs jaunes odeur est analogue à celle de l'indigo en combustion. A npérature élevée, elle se sublime en partie, tandis qu'une ortion se charbonne.

oid, elle est presque insoluble dans l'eau; dans l'eau bouille se dissout avec une teinte jaune rougeâtre. Elle se disen mieux dans l'alcool; la solution communique à la peau

[1] ann (1840), *Journ. f. prakt. Chem.*, XIX, 321; XXIV, 1.

une odeur désagréable très-persistante. Elle ne rougit pas le tq nesol.

La chlorisatine se comporte comme l'isatine avec les réactifs que le sulfhydrate d'ammoniaque, les sulfites alcalins, l'am niaque.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et s'en sé de nouveau sans altération par l'addition de l'eau. Traitée pa cide nitrique, elle donne une matière résineuse, de l'acide o que, et, en petite quantité, une substance azotée cristallisée en jaunes.

La potasse caustique communique à la chlorisatine une t plus foncée en la transformant en chlorisatite de potasse; quan chauffe la solution, la coloration disparaît, et le liquide renf alors du chlorisatate de potasse.

Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans une solu alcoolique de chlorisatine, il se produit un précipité blanc[1] la quantité augmente encore par l'addition de l'eau à la liqu alcoolique.

Le *chlorisatite d'argentammonium*, $C^{16}H^{3}(NH^{3}Ag)ClNO^{4}$, un précipité cristallin, couleur lie de vin, qu'on obtient en ver du nitrate d'argent ammoniacal dans une dissolution alcooliqu chlorisatine mêlée d'ammoniaque.

Bichlorisatine[2], $C^{16}H^{3}Cl^{2}NO^{4}$. — Cette matière se trouve dan solutions alcooliques du produit de l'action du chlore sur l'ind d'où la chlorisatine s'est déjà déposée; on la purifie par plusi cristallisations dans l'alcool.

Elle cristallise en aiguilles ou en lamelles raccourcies, brilla et de couleur aurore. On y reconnaît quelquefois des prism quatre faces. Lorsqu'on la chauffe en vase clos, elle se sublim petite quantité, et se fond en grande partie en une masse noi charbonneuse.

La bichlorisatine est un peu plus soluble dans l'eau que la c

[1] M. Erdmann appelle ce précipité blanc *sulfochlorisatine;* peut-être est-ce quadrisulfisathyde chlorée $C^{32}H^{10}ClN^{2}S^{8}$:

	Analyse.	Calcul.
Carbone. . .	41,7	44,7
Hydrogène. .	2,37	2,33
Soufre. . . .	31,09	29,83

[2] Erdmann (1840), *loc. cit.* - Laurent, *loc. cit.*

ine ; dans l'alcool, elle l'est bien davantage. Sa solution se porte avec les réactifs, comme celle de la chlorisatine.

orsqu'on jette de la bichlorisatine sur de la potasse humectée ool absolu, il se produit une solution rouge qui se prend au t de quelques instants en une bouillie d'un noir violacé, com- e de *bichlorisatite de potasse*. Ce sel donne avec le nitrate d'ar- t un précipité couleur lie de vin.

e chlore n'agit pas sur la solution aqueuse de la chlorisatine ou a bichlorisatine; mais, si l'on fait passer un courant de chlore s une solution alcoolique de ces corps, saturée à l'ébullition, u'on entretienne le courant de gaz tant que la liqueur est en- e chaude, il se sépare une matière visqueuse, jaune-brunâtre, ée de paillettes brillantes, en même temps qu'on obtient les duits de décomposition de l'alcool par le chlore, ainsi que du ammoniac. Les substances cristallines qui prennent naissance s cette réaction sont la quinone perchlorée (chloranile, § 1461), l'acide quintichlorophénique, mélangés probablement de traces trichloraniline (*chlorindatmite* de M. Erdmann).

§ 1776. *Bromisatine* [1], $C^{16}H^{4}BrNO^{4}$. — Elle se produit, en même ps que la bibromisatine, par l'action du brome sur l'indigo; épuise le produit par l'eau bouillante, et l'on reprend par l'al- l les cristaux qui se déposent par le refroidissement. Les cris- x qui se séparent ensuite les premiers se composent principa- ent de bromisatine; les dernières portions sont formées d'un lange de bromisatine et de bibromisatine.

Suivant M. Hofmann, la manière la plus facile de préparer la omisatine consiste à agiter avec du brome de l'isatine en suspen- n dans l'eau, jusqu'à ce que le liquide ne se décolore plus par gitation. La couleur rouge de l'isatine s'éclaircit alors et devient angée. On décante la liqueur aqueuse chargée d'acide bromhy- ique et d'un excès de brome, on fait bouillir la bromisatine d'a- rd avec de l'alcool faible, puis avec de l'eau, et on la fait cris- liser dans l'alcool concentré et bouillant.

La bromisatine cristallise, par le refroidissement, en prismes illants de couleur orangée.

La potasse caustique la transforme déjà à froid en bromisatate.

Lorsqu'on distille la bromisatine avec de l'hydrate de potasse, elle transforme en bromaniline.

[1] Erdmann (1840), *loc. cit.* — Laurent, *loc. cit.* — Hofmann, *loc. cit.*

Bibromisatine[1], $C^{16}H^{3}Br^{2}NO^{4}$. — Ce corps reste dans les eaux mères de la dissolution alcoolique de l'indigo traité par le brome après que la bromisatine s'y est déposée. On l'obtient surtout en mettant l'isatine en digestion avec du brome, au soleil. On le fait cristalliser dans l'alcool. Il s'obtient en prismes droits à base rectangulaire, de couleur orangée, et brillants.

Il donne de la bibromaniline par la distillation avec l'hydrate de potasse.

Le *bibromisatite de potasse*, $C^{16}H^{2}KBr^{2}NO^{4}$, est cristallisé en paillettes noires, qui sont bleues par transmission. On l'obtient en faisant légèrement chauffer la bibromisatine avec de l'alcool absolu, puis en y versant une dissolution chaude de potasse dans l'alcool; il se forme immédiatement une bouillie noire et cristalline de ce sel.

Dérivés ammoniacaux de l'isatine.

§ 1777. L'ammoniaque, en agissant sur l'isatine, donne naissance à plusieurs produits dont la nature varie suivant la concentration de l'ammoniaque et suivant le dissolvant de l'isatine. Tous ces produits renferment les éléments de 1, 2 ou 3 atomes d'isatine plus 1 ou 2 atomes d'ammoniaque, moins de l'eau. Voici ceux que M. Laurent[2] a obtenus :

Imésatine. . . .	$C^{16}H^{6}N^{2}O^{2} = C^{16}H^{5}NO^{4} + NH^{3} - 2HO$.
Imasatine. . . .	$C^{32}H^{11}N^{3}O^{6} = 2C^{16}H^{5}NO^{4} + NH^{3} - 2HO$.
Acide isamique.	$C^{32}H^{13}N^{3}O^{8} = 2C^{16}H^{5}NO^{4} + NH^{3}$.
Isamide ou amasatine.	$C^{32}H^{14}N^{4}O^{6} = 2C^{16}H^{5}NO^{4} + 2NH^{3} - 2HO$.
Isatimide. . . .	$C^{48}H^{17}N^{5}O^{8} = 3C^{16}H^{5}NO^{4} + 2NH^{3} - 4HO$.

La chlorisatine, la bichlorisatine, etc., donnent avec l'ammoniaque des dérivés semblables aux précédents.

Si, comme je le suppose, l'isatine représente l'oxyde d'indyle, les amides isatiques deviennent des azotures d'indyle et d'hydrogène dérivant des types ammoniaque et oxyde d'ammonium (type ammoniaque plus type eau). On a ainsi les formules suivantes, In^{2} exprimant le radical *indyle* $C^{16}H^{5}NO^{2}$:

[1] ERDMANN (1840), *loc. cit.* — LAURENT, *loc. cit.*

[2] LAURENT (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 483. *Revue scientif.* XVIII, 438.

$$\text{Isamétine.} \ldots\ldots = \text{N}\left\{\begin{matrix}\text{In}\\ \text{In}\\ \text{H}\end{matrix}\right.$$

$$\text{Imasatine.} \ldots\ldots = \left.\begin{matrix}\text{N}\text{In}^4.\text{O}\\ \text{HO}\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Acide isamique.} \ldots = \left.\begin{matrix}\text{N}\ \text{In}^2\text{H}^2.\text{O}\\ \text{HO}\end{matrix}\right\}, \left.\begin{matrix}\text{InO}\\ \text{InO}\end{matrix}\right\},$$

$$\text{Isamide.} \ldots\ldots\ldots = \left.\begin{matrix}\text{N}\ \text{In}^2\text{H}^2.\text{O}\\ \text{N}\ \text{In}^2\text{H}^2.\text{O}\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Isatilime.} \ldots\ldots = \left.\begin{matrix}\text{N}\ \text{In}^4.\ \text{O}\\ \text{N}\ \text{In}^2\text{H}^2.\text{O}\end{matrix}\right\}$$

§ 1778. *Imésatine*, $C^{16}H^6N^2O^2$. — Pour préparer ce composé, on dissout de l'isatine dans l'alcool absolu et bouillant, et l'on y ajoute un léger excès d'isatine pulvérisée. On fait ensuite passer dans la liqueur chaude un courant de gaz ammoniaque sec.

L'imésatine se présente sous la forme de prismes droits à base triangulaire, incolores, inodores et insolubles dans l'eau; l'alcool bouillant la dissout assez bien, l'éther très-difficilement. Quand on la chauffe avec un peu d'alcool et d'acide chlorhydrique, elle se dissout facilement et donne des cristaux d'isatine, ainsi que du sel ammoniac; la potasse détermine la même transformation.

La *chlorimésatine*, $C^{16}H^5ClN^2O^2$, est un composé semblable à l'isatine, et s'obtient en traitant par l'ammoniaque sèche une solution alcoolique de chlorisatine. Elle se présente en paillettes hexagones de couleur jaune, peu solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'éther. L'eau bouillante l'attaque lentement en dégageant de l'ammoniaque. Soumise à l'action de la chaleur, elle donne un sublimé composé d'aiguilles jaunes, de l'ammoniaque et un résidu de charbon.

§ 1779. *Imasatine*, $C^{32}H^{11}N^3O^6$. — On l'obtient en faisant bouillir une dissolution d'isatine dans l'ammoniaque. C'est un corps jaune grisâtre, tirant souvent sur le brun ou le verdâtre; il est tantôt cristallisé en grains lamelleux, tantôt formé de petites sphères radiées plus foncées. Il est insoluble dans l'eau et dans l'éther. L'alcool bouillant n'en dissout qu'une très-petite quantité.

Il se décompose par la distillation sèche, en donnant beaucoup de charbon et un sublimé d'aiguilles incolores.

L'acide chlorhydrique bouillant ne l'attaque pas. La potasse

caustique le dissout; étendue d'eau et neutralisée par un acide, la solution donne un précipité blanchâtre gélatineux.

La *chlorimasatine*, $C^{32}H^{9}Cl^{2}N^{3}O^{6}$, est une poudre légèrement rougeâtre qu'on obtient avec l'ammoniaque et une dissolution alcoolique de chlorisatine.

La *bibromimasatine*, $C^{32}H^{7}Br^{4}N^{3}O^{6}$, constitue des paillettes jaune rougeâtre qu'on obtient avec l'ammoniaque et la bibromisatine.

§ 1780. *Acide isamique*, imasatique ou rubindénique, $C^{32}H^{11}NO^{8}$. — Voici comment M. Laurent prescrit de préparer ce beau corps : on fait dissoudre une quantité pesée d'isatine dans de la potasse jusqu'à saturation; d'un autre côté, on fait une dissolution très-concentrée et chaude de sulfate d'ammoniaque ; il faut prendre un peu plus de 1 at. de sulfate pour 2 at. d'isatine. Par le mélange des deux dissolutions, il se forme un précipité de sulfate de potasse. Après avoir filtré, on évapore l'isatate d'ammoniaque jusqu'à consistance de sirop; ce sel se change alors en isamate d'ammoniaque. On reprend le sel sirupeux par l'alcool bouillant, et on filtre si c'est nécessaire (il peut rester à l'état insoluble soit des sulfates, soit de l'amasatine). Dans la dissolution alcoolique et chaude, on verse ensuite, de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de ne pas en mettre d'excès. L'acide isamique reste dans la dissolution; mais, par le refroidissement, il se dépose sous la forme de magnifiques paillettes, semblables au biiodure de mercure sublimé.

Si l'on versait trop d'acide chlorhydrique, ou si l'on chauffait trop fort, ou enfin si l'on n'avait pas assez évaporé l'isatate d'ammoniaque, le précipité d'acide isamique pourrait renfermer un peu d'isatine. On reconnaîtrait aisément la présence de cette dernière, en versant sur une portion d'acide isamique une solution d'ammoniaque bien diluée: l'acide isamique se dissoudrait immédiatement en laissant l'isatine.

L'acide isamique cristallise en tables rhombes ou hexagonales dont les angles, mesurés au microscope, sont d'environ 110°; il est un peu soluble dans l'eau bouillante, qu'il colore en jaune. Il est assez soluble dans l'éther.

Lorsqu'on y verse de l'acide chlorhydrique, il se dissout en prenant une belle teinte violacée. Avec les acides étendus sous l'influence de l'ébullition, il se change en ammoniaque et en isatine.

Le brome l'attaque vivement, et produit un corps jaune, insoluble dans l'eau (*indélibrome*, $C^{32}H^{8}Br^{4}N^{3}O^{8}$).

isamate d'ammoniaque, $C^{32}H^{12}(NH^4)N^3O^8$, peut s'obtenir cris-
sé en petites aiguilles ou en rhombes microscopiques très-
s.

ne donne pas de précipité avec les sels de baryum, de cal-
n, de magnésium. Il précipite l'acétate de plomb en jaune
gé, le bichlorure de mercure en rouge, le nitrate d'argent en
e.

uand on le dessèche trop fort, il se convertit en isamide, en
ant de l'eau.

isamate de potasse peut être bouilli sans se décomposer.

1781. L'*acide chlorisamique* renferme $C^{32}H^{11}Cl^2N^3O^8$. Pour
nir ce corps, on traite la chlorisamide par la potasse faible, et
décompose la solution par l'acide chlorhydrique dilué, sans
s. Il se forme alors un précipité rouge-brique et floconneux;
reprend par l'alcool chaud pour le faire cristalliser.

acide ressemble entièrement à l'acide isamique; il est d'un
e vif, cristallin; au microscope, il présente des lamelles hexa-
les très-allongées, dérivant d'un rhombe dont les angles sont
iron 110°.

est plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'acide isa-
e. La dissolution est jaune.

est décomposé par la distillation.

s acides concentrés le dissolvent en se colorant en violet.
l'influence de l'ébullition, ils le convertissent en ammoniaque
chlorisatine.

chlorisamate d'ammoniaque précipite les sels d'argent en
e.

1782. L'*acide bichlorisamique* contient $C^{32}H^9Cl^4N^3O^8$. L'alcool
ant convertit la bichlorisamide en bichlorisamate d'ammo-
e; si l'on ajoute à ce dernier un *sel d'argent*, il se produit un
pité floconneux contenant $C^{32}H^8AgCl^4N^3O^8$.

1783. *Isamide*, ou amasatine, $C^{32}H^{14}N^4O^6$. — Le meilleur pro-
é pour obtenir ce corps consiste à dessécher fortement l'isa-
e d'ammoniaque.

est une substance d'un très-beau jaune, pulvérulente, inodore,
ide. Elle est presque insoluble dans l'éther; l'alcool aussi en
out très-peu.

lle est insoluble dans l'eau; mais, sous l'influence de l'ébulli-
, elle s'y dissout en se transformant en isamate d'ammoniaque;

une petite portion se décompose en ammoniaque et en isa

L'acide chlorhydrique concentré la colore en violet; été il donne à froid de l'acide isamique, à chaud de l'isatine.

La *chlorisamide*, $C^{32}H^{12}Cl^2N^4O^6$, se forme quand on éva siccité le chlorisamate d'ammoniaque. On la prépare en diss le chlorisatate de potasse dans l'alcool, mélangeant avec du s d'ammoniaque, séparant à l'aide du filtre le sulfate de pota évaporant la dissolution jusqu'à consistance pâteuse. Quand reprend par l'eau, la chlorisamide reste à l'état insoluble.

C'est une matière jaune et pulvérulente; elle est assez s dans l'alcool, et ne se dissout pas dans l'eau bouillante. Les concentrés la dissolvent en se colorant en violet; s'ils sont dus, ils la convertissent à froid en acide chlorisamique, à ch chlorisatine.

La *bichlorisamide*, $C^{32}H^{10}Cl^4N^4O^6$, se dépose sous la forme poudre jaune, lorsqu'on traite le bichlorisatate de potasse sulfate d'ammoniaque, et qu'on évapore la dissolution. Qua dissout cette poudre dans l'alcool bouillant, elle se conve bichlorisamate d'ammoniaque; traitée par les acides conce elle se dissout en prenant une couleur violette.

§ 1784. *Isatimide*, $C^{16}H^{17}N^5O^8$. — Ce composé peut s'obte faisant passer de l'ammoniaque anhydre sur de l'isatine a d'alcool absolu ou d'alcool ordinaire. Si l'on emploie l'alco solu, la première matière qui cristallise, c'est l'imésatine; on connaît aisément à la forme des cristaux, qui sont des pris base carrée ou rectangulaire. La dissolution décantée laisse e déposer l'isatimide sous la forme d'une poudre jaune, brilla cristalline.

Elle est insoluble dans l'eau; l'alcool bouillant et l'éther dissolvent presque pas; l'alcool bouillant ammoniacal la di assez bien.

La potasse la dissout en se colorant en jaune, et en dégage l'ammoniaque; la liqueur renferme de l'isatine.

Dans la préparation de l'isatimide on obtient quelquefois flocons jaunes non cristallins que l'acide chlorhydrique conc ne colore pas en violet, mais que la potasse attaque aisé M. Laurent appelle ce produit *isatilime* ($C^{48}H^{16}N^4O^{10} = 3$ i $+ NH^3 - 2\,HO$). D'autrefois on obtient des aiguilles cour *fines*, insolubles dans l'eau, presque insolubles dans l'alcool, et

même chimiste désigne sous le nom d'*amisatine* ($C^{56}H^{39}N^{11}O^{18}$ 5 isatine + 5 NH^3 — 6 HO).

a composition de ces deux produits ne me paraît pas suffisamment établie.

1785. M. Laurent désigne sous le nom de *carmindine bibromée* très-belle substance qui se produit par la réaction de la bimisatine et de l'ammoniaque, mais que ce chimiste n'a pas pu urer à volonté.

oici le procédé par lequel on réussit ordinairement à l'obtenir. verse dans une fiole de la bibromisatine, de l'alcool et un peu mmoniaque, et on chauffe le mélange très-doucement dans un de sable. La bibromisatine ne tarde pas à se dissoudre, et, out de dix à quinze minutes, la dissolution devient peu à peu . En même temps, il se dépose ordinairement de la bibromitine. Lorsque la couleur rose est devenue très-intense, on dé- et on filtre la dissolution, puis on l'étend d'eau; il se forme un précipité rose carminé. C'est la carmindine bibromée.

n peut aussi obtenir cette substance en séchant fortement le omisatate d'ammoniaque; si l'on reprend le résidu par l'éther, rmindine se dissout.

corps est très-soluble dans l'éther, beaucoup moins soluble l'alcool; les dissolutions sont roses. Il est insoluble dans la sse aqueuse et dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique le mpose, et le transforme en une matière jaune soluble dans ool.

a donné à l'analyse :

	Laurent.
Carbone. . .	32,10
Hydrogène. .	1,65
Azote.	8,20

Laurent suppose qu'il renferme $C^{64}H^{15}Br^{8}N^{7}O^{10}$, c'est-à-dire de bibromisatine + 3 NH^3 — 6 HO.

Dérivés sulfureux de l'isatine.

§ 1786. Le gaz sulfureux n'exerce aucune action sur l'isatine le; mais, en présence de la potasse ou de l'ammoniaque, on obt des combinaisons particulières[1], qui renferment les éléments

[1] Laurent (1842), *Revue scientif.* X, 289.

de l'isatate d'ammoniaque ou de potasse, plus de l'acide sulfu anhydre. La chlorisatine, la bichlorisatine et la bibromisatine d neut des sels semblables, sous l'influence des alcalis et de l'a sulfureux.

§ 1787. *Isatosulfites.* — Le *sel d'ammoniaque*, $C^{16}H^{5}(NH^{4})$ 2 SO^{2}, s'obtient en faisant bouillir l'isatine avec du bisulfite d moniaque, et concentrant la solution par l'évaporation. Il se duit ainsi de petites tables rhomboïdales, colorées en jaune peu solubles dans l'eau froide, mais très-solubles dans l'eau b lante.

Le *sel de potasse*, $C^{16}H^{6}KNO^{6}$, 2 SO^{2} + 6 aq., s'obtient en solvant l'isatine dans la potasse et saturant le liquide par le gaz fureux. On peut aussi faire passer ce gaz dans une dissolu d'isatate de potasse, ou faire bouillir de l'isatine en poudre du bisulfite de potasse jusqu'à dissolution complète.

L'isatosulfite de potasse est un sel légèrement coloré en ja assez soluble dans l'eau, et cristallisant en lames allongées brillantes. Il est neutre, assez soluble dans l'alcool bouillant, très-peu solubleà froid dans ce liquide. Ses dissolutions sontja Soumis à l'action de la chaleur, il devient d'un rouge orangé boursoufle, et laisse dégager de l'eau. Par une chaleur plus f il noircit et développe une matière rouge, épaisse, qui se sol sans cristalliser.

L'iode le décompose par l'ébullition; il se précipite de l'isat et la liqueur renferme alors de l'acide sulfurique. Le chlore le compose également avec formation de ce dernier acide; mais dépose de la chlorisatine ou de la bichlorisatine, suivant que l tion du chlore a été plus ou moins prolongée.

L'acide chlorhydrique, versé dans une dissolution bouillante satosulfite de potasse, dégage aussitôt du gaz sulfureux avec e vescence, et précipite de l'isatine.

La solution de l'isatosulfite de potasse ne précipite pas les c rures de baryum, de strontium et de calcium, ni l'acétate de vre. Dans le nitrate d'argent et l'acétate de plomb elle occasio des précipités de sulfite et d'isatine.

§ 1788. *Chlorisatosulfites.* — Le *sel de potasse* $C^{16}H^{5}ClK$ 2 SO^{2}, s'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfu dans une dissolution de chlorisatate de potasse. Par l'évaporat de la solution, on obtient un sel jaune paille, fibro-lamellaire,

soluble dans l'eau froide. Les acides le décomposent en préci-
nt la chlorisatine, et en dégageant du gaz sulfureux.

Bichlorisatosulfites. — Le *sel de potasse*, $C^{16}H^4Cl^2KNO^6$, $2SO^2$, me de petites aiguilles jaunes qu'on obtient en faisant bouillir bichlorisatine avec du bisulfite de potasse.

1789. ***Bibromisatosulfites.*** — Le *sel de potasse*, $C^{16}H^4Br^2KNO^6$, O^2, s'obtient en faisant passer du gaz sulfureux dans une dis-tion de bibromisatate de potasse; c'est un précipité jaune, -peu soluble dans l'eau.

ACIDE ISATIQUE.

Composition : $C^{16}H^5NO^6 = C^{16}H^4NO^5, HO$.

1790. Cet acide ne s'obtient pas facilement à l'état isolé. Si verse de l'acide chlorhydrique dans une solution d'isatate de sse, il ne se forme pas de précipité dans le premier moment; , par le repos, il se dépose des cristaux d'isatine. En effet, l'a- isatique ne diffère de l'isatine que par éléments de l'eau :

$$\underset{\text{Ac. isatique.}}{C^{16}H^5NO^6} = \underset{\text{Isatine.}}{C^{16}H^5NO^4} + 2\,HO.$$

isatate de potasse se produit par l'action de la potasse caus-e sur l'isatine.

Dérivés métalliques de l'acide isatique. Isatates.

1791. La composition des isatates[1] se représente par la for-le générale

$$C^{16}H^4MNO^6 = C^{16}H^4NO^5, MO.$$

e sel d'ammoniaque ne paraît pouvoir exister qu'en dissolution; , par la dessiccation, il développe de l'eau et se transforme en nate.

Le *sel de potasse* renferme $C^{16}H^4KNO^6$. Lorsqu'on verse une olution concentrée de potasse sur l'isatine, celle-ci se dissout roid, en donnant une liqueur d'un rouge-violacé très-foncé. and on étend d'eau et qu'on fait bouillir, la couleur devient a jaune pâle. Par l'évaporation de la solution, on obtient tate de potasse en cristaux légèrement jaunâtres.

a solution de ce sel donne, avec le chlorure de baryum, un

[1] LAURENT (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 371.

précipité qui ne se forme pas si les sels sont étendus ; avec l'acé de plomb, elle produit un précipité jaune floconneux, passant p peu au rouge.

Le *sel de baryte*, $C^{16}H^{6}BaNO^{6}$, s'obtient en paillettes peu s bles, en faisant bouillir l'isatine avec de l'eau de baryte.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{6}AgNO^{5}$, est soluble dans l'eau, et cris en beaux prismes jaunes. Pour le préparer, on mêle deux dis tions bouillantes et assez concentrées de nitrate d'argent et d tate de potasse.

Dérivés chlorés et bromés de l'acide isatique.

§ 1792. *Acide chlorisatique*[1], $C^{16}H^{6}ClNO^{6}$. — Cet acide ne pas être isolé, car, si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à solution de chlorisatate de potasse, il se précipite de la chlo tine.

Les *chlorisatates* s'obtiennent par double décomposition av sel de potasse.

Le *sel de potasse* renferme $C^{16}H^{5}KClNO^{6}$. Lorsqu'on mê une solution de chlorisatine avec de la potasse caustique, produit immédiatement une coloration rouge foncée ; après que temps, cette teinte disparaît pour faire place à une colora jaune pâle. Si la solution est quelque peu concentrée, elle dé par le refroidissement, des cristaux de chlorisatate de pot on les purifie par la cristallisation dans l'alcool.

Ce sel forme des paillettes d'un jaune clair très-brillantes des aiguilles quadrilatères aplaties. Il est fort soluble dans l'e laquelle il communique une teinte jaune claire. Sa saveur est amère. Par la chaleur, il se décompose subitement.

Le *sel de baryte* renferme $C^{16}H^{5}BaClNO^{6}$ + aq. et 3 aq. L qu'on mélange à chaud une solution de chlorisatate de potasse une solution de chlorure de baryum, on voit cristalliser p refroidissement tantôt des aiguilles jaune-pâle, déliées, grou en faisceaux, tantôt des feuillets jaune-foncé, très-brillants. aiguilles renferment 1 atome, les feuillets 3 atomes d'eau de c tallisation qui ne se dégagent complétement qu'à 150 ou 160°.

Le *sel de chaux* ressemble au sel de baryte.

Les *sels de magnésie* et *d'alumine* paraissent être très solub

[1] Erdmann (1839), *loc. cit.* — Laurent, *loc. cit.*

moins le chlorisatate de potasse ne précipite ni le sulfate de gnésie, ni l'alun.

Le *sel de zinc* constitue un précipité jaune.

Le *sel de cadmium* est également un précipité jaune.

Le *sel de nickel* se précipite au bout de quelque temps sous la me d'une poudre jaunâtre et cristalline.

Le *sel de cuivre* s'obtient sous la forme d'un précipité brun-jau-re volumineux, de la couleur du peroxyde de fer hydraté. Au t de quelque temps, il prend une couleur rouge de sang, et se nforme en une poudre pesante et grenue.

e *sel de fer* (ferricum) est un précipité brun-rouge qu'on ob-t avec une solution d'alun de fer. Le sulfate ferreux n'est pas ipité par le chlorisatate de potasse.

e *sel de bismuth* constitue un précipité d'un jaune orangé é.

e *sel de plomb* renferme $C^{16}H^5PbClNO^6 + 2$ aq. Si l'on ajoute acétate ou du nitrate de plomb à une solution de chlorisatate otasse, il se forme un précipité gélatineux d'un jaune brillant, t, au bout de quelques minutes, et surtout par l'agitation du de, devient floconneux, et acquiert une belle couleur écar-presque aussi éclatante que celle du bi-iodure de mercure. n observe ce phénomène à l'aide du microscope, on trouve le précipité jaune est pulvérulent, sans aucun indice de cris-ation, et que les flocons rouges sont des végétations dendriti-. Ces derniers renferment 2 at. d'eau de cristallisation, qu'ils loppent à 160°.

e *sel d'argent*, $C^{16}H^5AgClNO^6$, est un précipité jaune clair, ble dans l'eau bouillante, et cristallisant, par le refroidissement, iguilles groupées en faisceaux ou en végétations dendritiques ouleur jaunâtre.

s *sels de mercure* (mercurosum et mercuricum) sont des pré-és jaunes.

1793. *Acide bichlorisatique*[1], $C^{16}H^5Cl^2NO^6$. — Si l'on ajoute cide minéral à une solution aqueuse et concentrée de bichlo-ate de potasse, il se forme un précipité jaune d'acide bichlo-ique. Quoique celui-ci soit plus stable que l'acide chlorisa-, on ne parvient que difficilement à l'obtenir pur; car, lors-

[1] BUNSEN (1839), *loc. cit.* — LAURENT, *loc. cit.*

qu'on le dessèche dans le vide, même à une température basse, se convertit aisément en bichlorisatine et en eau.

L'acide bichlorisatique se dissout dans l'eau avec une te jaune claire; quand on chauffe la solution à 60°, elle se troubl déposant de la bichlorisatine.

Le *sel de potasse* contient $C^{16}H^4KCl^2NO^6 + 2$ aq. La bich tine se dissout à froid dans la potasse caustique avec une co rouge foncée. Par l'échauffement du mélange, la coloration d raît, et l'on obtient, après le refroidissement, une masse de la jaunes et brillantes, qu'on purifie par la cristallisation dan cool. Elles renferment 6,4 p. c. = 2 at. d'eau de cristallisa qui ne se dégagent complétement qu'à 130°.

Le sel cristallisé dans l'alcool absolu ne paraît contenir que d'eau de cristallisation. Le sel se décompose par la chaleur une sorte d'explosion.

Le *sel de baryte*, $C^{16}H^4BaCl^2NO^6 + 2$ aq., forme des aig jaune-doré et brillantes, contenant 5,5 p. c. = 1 at. d'eau de tallisation.

Le *sel de cuivre* renferme $C^{16}H^4CuCl^2NO^6$. Lorsqu'on pré le bichlorisatate de potasse par du sulfate ou du nitrate de cu on obtient d'abord un abondant précipité rouge-brun, qui de bientôt jaune-verdâtre, et enfin cramoisi. Ce changement nuance n'est que l'effet de la cristallisation du sel, au sein du lange.

Le *sel de plomb* est un précipité jaune qui ne change pas de leur comme le chlorisatate correspondant.

Le *sel d'argent* $C^{16}H^4AgCl^2NO^6$, s'obtient par double décom sition du bichlorisatate de potasse et du nitrate d'argent, so forme d'un précipité jaune clair, soluble dans beaucoup d'eau b lante. Il cristallise, par le refroidissement, en aiguilles jaun transparentes et groupées en aigrettes; chauffées à l'air, elles dent en une masse brune, d'où se sublime de l'isatine bichl

§ 1794. *Acide bromisatique*[1], $C^{16}H^4Br^2NO^6$. — Il se produit l'action des alcalis sur la bromisatine. On n'a pas encore étu ses sels.

Le *sel de potasse* se produit déjà à froid lorsqu'on abandonn lui-même un mélange de bromisatine et de potasse aqueuse.

[1] Erdmann (1839), *loc. cit.* — Laurent, *loc. cit.*

)5. *Acide bibromisatique*[1], $C^{16}H^5Br^2NO^6$. — Lorsqu'on dé-
e par l'acide chlorhydrique la solution concentrée du bi-
ıtate de potasse, l'acide bibromisatique se précipite à l'état
oudre jaune, soluble dans un excès d'eau. Par la dessicca-
ıs le vide, et déjà à la température ordinaire, il se convertit
omisatine.

l de potasse renferme $C^{16}H^4KBr^2NO^6 + 2$ aq. La bibromi-
e dissout dans la potasse avec une teinte rouge; au bout de
temps, le mélange se décolore et dépose des cristaux de
isatate de potasse renfermant 5,0 p. c. = 2 at. qui s'en vont
Ce sel constitue des aiguilles jaune-paille, brillantes, moins
dans l'eau et l'alcool que le bichlorisatate de potasse.
bromisatate de potasse donne, avec les sels métalliques, les
réactions que ce dernier.

Isathyde.

mposition : $C^{32}H^{10}N^2O^6 = 2\ C^{16}H^5NO^1, H^2$.

6. C'est le produit[2] de l'action, sur l'isatine, des corps ré-
s tels que l'hydrogène naissant, l'hydrogène sulfuré, le sulf-
d'ammoniaque :

$$\underset{\text{Isatine.}}{2\,C^{16}H^5NO^1} + 2\,HS = \underset{\text{Isathyde.}}{2\,C^{16}H^5NO^1, H^2} + S^2.$$

iste entre l'isatine et l'isathyde les mêmes relations qu'entre
bleu et l'indigo blanc.

btient l'isathyde en faisant dissoudre à chaud de l'isatine

ann (1839), *loc. cit.* — Laurent, *loc. cit.*

ent (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 392. *Compt. rend. des trav.*
, 1849, p. 203. — M. Erdmann (*Journ. f. prakt. Chem.*, XXIV, 15) donne
'*isathyde* à une substance que ce chimiste a obtenue en dissolvant à chaud
dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Par le refroidissement, il s'est formé une
anche, très-peu cristalline, quelquefois jaunâtre ou rougeâtre. Cette poudre
:

	Analyse.		Isathyde de Laurent.
Carbone.	68,34	68,42	64,80
Hydrogène. . .	4,34	4,34	4,05

alyses précédentes s'accordent avec les rapports $C^{16}H^6NO^3 = C^{32}H^{10}N^2O^6$.
yde de M. Erdmann était à peine soluble dans l'eau. Elle se dissolvait dans
iaque avec une couleur rouge, devenant peu à peu jaune. La potasse la dissol-
e une couleur rouge foncée; cette coloration disparaissait par la chaleur; par le
ement, la liqueur déposait un sel cristallisé; l'acide chlorhydrique en précipi-
flocons jaunes.

dans l'alcool, et en y versant un peu de sulfhydrate d'ammonia
Le mélange, abandonné à lui-même pendant une huitaine de jo
dépose des cristaux lamellaires et prismatiques d'isathyde,
langés de cristaux octaédriques de soufre.

Ce procédé de préparation n'est pas avantageux, car le so
ne peut s'enlever que par le sulfure de carbone. Il est donc p
rable, suivant M. Laurent, d'employer la méthode suivante:
met dans un ballon de l'isatine pulvérisée, une assez forte
portion d'eau et un peu d'acide sulfurique; puis on y intro
une lame de zinc pur, et l'on chauffe le tout. A mesure que l'i
se dissout, elle s'empare de l'hydrogène naissant pour se ch
en isathyde, qui se dépose sous la forme d'une poudre crista
L'opération terminée, on la lave à plusieurs reprises, puis on la
bouillir avec de l'alcool pour enlever les dernières traces d'i
qui lui donnent une teinte jaune.

L'isathyde est blanche, légèrement grisâtre, sans odeur,
saveur; elle ne paraît pas être soluble dans l'eau. L'alcool et l'é
n'en dissolvent, à l'ébullition, qu'une très-petite quantité;
le refroidissement, ces liquides l'abandonnent sous la forme
paillettes microscopiques, composés de prismes obliques à
rectangulaire.

Chauffée à quelques degrés au-dessus de son point de ramo
sement, elle devient brun-violet (mélange d'indine et d'isatine
si l'on pousse la température jusqu'à ce que le corps soit à m
fondu, il se décompose, et l'on obtient une matière soluble
l'alcool, qui donne des cristaux brun-rouge par l'évaporation.

L'acide nitrique bouillant la décompose en produisant une po
violette qui finit par se dissoudre. La potasse la décompose égale
en produisant de l'isatate de potasse et de l'indine potassée, laqu
se transforme ultérieurement en hydrindine potassée et en d'au
produits d'une nature peu connue :

$$\underset{\text{Isathyde.}}{2\,C^{32}H^{12}N^2O^8} + 3\,(KO, HO) = \underset{\text{Isat. de potas.}}{2\,C^{16}H^4KNO^6} + \underset{\text{Indine potassée.}}{C^{32}H^8KN^2O^4} + 6\,HO.$$

Dérivés chlorés et bromés de l'isathyde.

§ 1797. Ces composés se produisent par l'action des corps
ducteurs sur les dérivés chlorés de l'isatine.

Chlorisathyde[1], $C^{32}H^{10}Cl^{2}N^{2}O^{8}$. — On obtient ce corps en trai-
t la chlorisatine par le sulfhydrate d'ammoniaque. C'est un pré-
té blanc et pulvérulent, insoluble dans l'eau froide, peu soluble
s l'eau chaude. L'alcool bouillant le dissout, et le dépose, par
refroidissement, à l'état de croûtes cristallines, sans forme
lière.

Chauffée à 180° ou 200°, la chlorisathyde dégage de l'eau et se dé-
ble en chlorisatine et en chlorindine, d'après l'équation :

$$\underset{\text{Chlorisathyde.}}{C^{32}H^{10}Cl^{2}N^{2}O^{8}} = \underset{\text{Chlorindine.}}{C^{32}H^{8}Cl^{2}N^{2}O^{4}} + 2\ \underset{\text{Chlorisatine.}}{C^{16}H^{4}ClNO^{4}} + 4\ HO.$$

chaud, la chlorisathyde se dissout dans la potasse caustique
e une teinte jaune, et dépose par le refroidissement des cris-
x de chlorisatate de potasse; l'eau-mère, par l'addition de l'a-
e chlorhydrique, donne un abondant précipité jaune clair qui,
té par l'eau bouillante, laisse de la chlorindine sous la forme
e poudre violet-brunâtre, tandis qu'il se dissout un acide par-
lier qui se dépose par le refroidissement sous la forme d'un
cipité de couleur citronnée[2].

vec l'ammoniaque, la chlorisathyde se colore en rouge; elle s'y
out en partie, par la chaleur, en donnant une liqueur rouge qui
cipite, par le refroidissement, une poudre de même couleur.

e sulfure de potassium dissout à chaud beaucoup de chlorisa-
le; par le refroidissement, la solution dépose une poudre ayant
ect de la chlorisathyde non altérée.

ichlorisathyde, $C^{32}H^{8}Cl^{4}N^{2}O^{8}$. — Elle s'obtient avec la bichlo-
tine et le sulfhydrate d'ammoniaque. Elle ressemble à la chlo-
thyde.

oumise à l'action de la chaleur, elle se dédouble en bichlorisa-
et en bichlorindine. Elle se comporte d'une manière semblable
qu'on la fait bouillir avec de la potasse; on obtient, en outre,
hablement comme produit d'une métamorphose secondaire de
ichlorindine, un sel de potasse particulier[3] qui se dépose, par

[1] Erdmann (1839), *loc. cit.*

[2] Cet acide, que M. Erdmann désigne sous le nom d'*acide chlorisatinique* ? ou *chlo-
hydrique*, paraît résulter d'une métamorphose secondaire de la chlorindine.

Le *sel de potasse* a peu de tendance à cristalliser. Sa solution donne, avec l'acétate de
b, le sulfate de *cuivre* et le chlorure de *baryum*, des précipités jaunes qui ne s'al-
nt point par le repos. Chauffés dans le liquide où ils se sont formés, ces précipités se
ssolvent et se déposent par le refroidissement à l'état pulvérulent.

[3] M. Erdmann donne à l'acide correspondant le nom d'*acide bichlorisatinique* ? ou

le refroidissement de la liqueur potassique, sous la forme d lettes jaunes et brillantes.

Bibromisathyde[1], $C^{32}H^{8}Br^{4}N^{2}O^{8}$. — La préparation et le priétés physiques de ce corps s'accordent entièrement avec ce la chlorisathyde et de la bichlorisathyde. Il brunit à une tem ture élevée, en se dédoublant en bibromisatine et en bibr dine.

Dérivés sulfurés de l'isathyde.

§ 1798. Ils se produisent par l'action de l'hydrogène sulfu l'isathyde, une partie de l'oxygène de ce composé étant rem par son équivalent de soufre.

Sulfisathyde[1], ou sulfasathyde, $C^{32}H^{12}N^{2}O^{6}S^{2}$. — Ce corps tient en versant goutte à goutte une dissolution de potasse cau dans une dissolution alcoolique de bisulfisathyde. La liqueu nâtre passe immédiatement au rouge, en laissant déposer, a de quelques secondes, un précipité blanc et cristallin de sulfisa on lave ce produit à l'alcool bouillant, et on le dessèche; il p une légère teinte rosée, due à la présence d'un peu d'indine est difficile d'éviter la formation.

La formation de la sulfisathyde s'explique par l'équation sui

$$\underset{\text{Bisulfisathyde.}}{C^{32}H^{12}N^{2}O^{4}S^{4}} + KO, HO = \underset{\text{Sulfisathyde.}}{C^{32}H^{12}N^{2}O^{6}S^{2}} + KS, HS$$

bichlorisathydique. Le sel de potasse ressemble au bichlorisatate à même base, réactions ne sont pas les mêmes. Sa solution donne par l'acide chlorhydrique pité blanc jaunâtre, soluble dans l'eau bouillante avec une teinte jaune paille, posant par le refroidissement.

Cet acide bichlorisathydique a donné à l'analyse des nombres qui se rapproch formule $C^{16}H^{5}Cl^{2}O^{4}$ (?).

	Erdmann.		Calcul.
Carbone. . . .	43,8	44,8	44,0
Hydrogène. . .	2,3	2,3	2,2

Le *sel de potasse* de cet acide est fort soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution donne, avec l'acétate de *plomb*, un précipité jaune et floconneux qui se dissout d bouillante et s'y dépose par le refroidissement à l'état cristallisé; avec le chl *baryum*, au bout de quelque temps, des flocons jaunes, solubles dans le liqui lant, et cristallisant par le refroidissement; avec le sulfate de *cuivre*, un précip brunâtre et floconneux, soluble dans le liquide bouillant; avec le nitrate *d'arg* flocons jaune clair, brunissant par l'ébullition.

Il est possible que l'acide bichlorisathydique ait quelque rapport avec la fu § 1808, et en dérive par substitution.

[1] Erdmann, *loc. cit.*

[2] Laurent (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 469. — Erdmann, *lo*

l'état de pureté, la sulfisathyde est blanche, cristalline, ino-
, insipide, insoluble dans l'eau.

ır la chaleur, elle entre en fusion, devient rouge, et se dé-
pose en se boursouflant et en dégageant de l'hydrogène sul-
, une huile rose et une matière cristallisée en aiguilles. Elle
: un volumineux dépôt de charbon.

alcool bouillant et l'éther n'en dissolvent que des traces.

acide nitrique bouillant la transforme en une poudre violacée.

de sulfurique la dissout en se colorant en rouge-brun.

sulfisathyde[1], ou sulfésathyde, isathyde bisulfurée, $C^{32}H^{12}N^{2}$
. — M. Laurent a obtient ce corps en faisant passer un cou-
d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique, bouillante
rès-concentrée d'isatine. La réaction se fait évidemment en
temps :

$$\underset{\text{Isatine.}}{2\,C^{16}H^{5}NO^{4}} + 2\,HS = \underset{\text{Isathyde.}}{C^{32}H^{12}N^{2}O^{8}} + S^{2}.$$

$$\underset{\text{Isathyde.}}{C^{32}H^{12}N^{2}O^{8}} + 4\,HS = \underset{\text{Bisulfisathyde.}}{C^{32}H^{12}N^{2}O^{4}S^{4}} + 4\,HO.$$

ı abandonne pendant quelque temps la liqueur pour qu'elle
se tout le soufre, on la précipite partiellement par l'eau, on
et l'on précipite entièrement le liquide filtré par la quantité
nécessaire.

bisulfisathyde se précipite alors sous la forme d'une matière
aunâtre, pulvérulente, inodore, insipide, insoluble dans l'eau
lante, dans laquelle elle se ramollit. L'alcool et l'éther la dis-
ıt très-facilement à l'aide de la chaleur, mais ne la déposent
l'état cristallisé.

rsqu'on la chauffe dans un tube, elle se boursoufle beaucoup
u'elle commence à entrer en fusion. Il se dégage de l'hydro-
sulfuré, une huile brune et une matière cristallisée en aiguilles,
ème temps qu'il reste un volumineux dépôt de charbon.

brome l'attaque vivement. L'acide nitrique concentré et bouil-
a décompose aussi.

ıction de la potasse sur la bisulfisathyde est très-variable et
ile à régler; tantôt elle élimine tout le soufre, tantôt elle n'en
ne qu'une partie, qui est alors remplacée par son équivalent
gène.

799. Lorsqu'on met la bisulfisathyde en contact avec le bi-

[1] BREST 1841, *loc. cit.*

sulfite d'ammoniaque, on obtient toujours un sel soluble dans et une ou plusieurs autres matières insolubles. M. Lauren pas pu produire ces corps à volonté.

Ce chimiste donne le nom de *sulfisatanite d'ammoniaque* soluble dans l'eau. Pour le préparer, on dissout la bisulfisa dans un peu d'alcool, et l'on y verse du bisulfite d'ammoni Par l'ébullition, toute la bisulfisathyde se dissout, et il se f un dépôt grisâtre. On filtre la solution, et on l'évapore pres siccité; on reprend le résidu par l'eau, et l'on filtre de nouveau dinairement, par une évaporation ménagée, on obtient alo cristaux de sulfisatanite d'ammoniaque. Si la cristallisation s' difficilement, on évapore encore à siccité, et l'on reprend le r par l'alcool bouillant; le sulfisatanite y cristallise en petits pr qu'il faut redissoudre dans l'eau et faire cristalliser par l'éva tion spontanée.

Le sulfisatanite d'ammoniaque s'obtient ainsi sous la for de larges tables rectangulaires droites; un des pans de ces est remplacé par deux facettes inclinées sous un angle de 93°.

L'analyse de ce sel semble conduire à la formule

$$C^{16}H^{10}(NH^4)NO^4, S^2O^4 + 2\ aq;$$

en effet, elle a donné :

	Laurent.	Calcul.
Carbone.	38,9	38,7
Hydrogène.	4,0	4,1
Azote de l'ammonium.	5,4	5,4
Soufre.	14,2	13,0
Eau de cristallisation.	7,4	7,3

Il est difficile de bien se rendre compte de la formation corps.

Le sulfisatanite d'ammoniaque est légèrement coloré en j très-soluble dans l'eau, un peu moins soluble dans l'alcoo l'acide chlorhydrique versé dans sa solution n'en dégage pa cide sulfureux, et ne produit pas de précipité. Il ne donne p cide sulfurique, sous l'influence d'un courant de chlore, ni à ni à froid. Il ne forme pas de précipité dans les sels de ba strontium, calcium, magnésium, aluminium, plomb et arge

Lorsqu'on le précipite en solution alcoolique par le bich de platine, qu'on enlève l'excédant de platine par l'hydrogè

[1] LAURENT, *Revue Scientif.*, X, 225.

fiaré, on obtient, par l'évaporation, de petites aiguilles lamelleuses d'*acide sulfisataneux*.

§ 1800. Dans l'ébullition de la bisulfisathyde avec le bisulfite d'ammoniaque, on obtient ordinairement un précipité blanc rougeâtre qui paraît être un mélange d'indine et d'une matière blanche. D'autres fois, il se produit une poudre blanche homogène, à laquelle M. Laurent a donné le nom d'*isatane*. Cette substance, extrêmement peu soluble dans l'alcool, s'y dépose par le refroidissement à l'état cristallin; examinés au microscope, les cristaux, suivant la face sur laquelle ils sont couchés, se présentent tantôt sous la forme de rectangles parfaitement nets, tantôt sous celle d'ovales dont les extrémités sont aiguës.

La composition de l'isatane paraît devoir se représenter par la formule

$$C^{32}H^{12}N^{2}O^{6},$$

qui renferme les éléments de l'isathyde, moins 2 atomes d'oxygène :

	Laurent.	Calcul.
Carbone.	68,72	68,57
Hydrogène. . . .	4,36	4,28
Azote.	10,50	10,00
Oxygène.	16,42	17,15
	100,00	10,000

Chauffée jusqu'à ce qu'elle entre en fusion, l'isatane devient rouge-brun; si alors on la traite par l'eau bouillante, celle-ci dissout de l'isatine, en laissant de l'indine violette. Il est à remarquer que l'isatane renferme les éléments de l'indine plus 2 atomes d'eau :

$$\underset{\text{Isatane.}}{C^{32}H^{12}N^{2}O^{6}} = \underset{\text{Indine.}}{C^{32}H^{10}N^{2}O^{4}} + 2\,HO.$$

Une solution alcoolique de potasse décompose également l'isatane; la dissolution est jaune, elle ne précipite pas d'hydrindine par l'addition de l'eau. Si l'on y verse de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaunâtre, composé d'un mélange d'isatine et de matière résineuse.

L'acide nitrique bouillant décompose l'isatane; on obtient une poudre rose-violacé, qui ressemble à la nitrindine.

INDINE.

Composition probable : $C^{32}H^{10}N^2O^4$.

§ 1801. Ce corps[1], probablement polymère de l'indigo bl se produit par l'action de la potasse caustique sur l'isathyde, a que sur les dérivés sulfurés de ce corps. Il paraît aussi se forme même temps que l'isatine, par l'action seule de la chaleur su sathyde, d'après l'équation :

$$\underset{\text{Isathyde.}}{2\,C^{32}H^{12}N^2O^8} = \underset{\text{Indine.}}{C^{32}H^{10}N^2O^4} + \underset{\text{Isatine.}}{2\,C^{16}H^5NO^4} + 4\,HO.$$

Lorsqu'on traite l'isathyde sulfurée ou bisulfurée par la pot il peut se former, outre l'indine, plusieurs composés différe qu'il n'est pas toujours facile de reproduire à volonté. Une circonstance vient encore rendre l'étude de ces composés très- ficile, c'est qu'il est presque impossible de les purifier, car ils insolubles ou très-peu solubles dans l'alcool et l'éther.

Pour préparer l'indine, on met de l'isathyde bisulfurée da mortier, puis on y verse une dissolution concentrée de pot de manière à former une pâte, que l'on triture pendant que temps ; on ajoute peu à peu quelques gouttes de potasse, et lor la teinte commence à devenir rosée, au bout de cinq à six minute y verse de l'alcool par petites portions, en triturant toujours. On c tinue l'addition de l'alcool et la trituration, jusqu'à ce que la bo lie soit devenue d'un rose foncé. Alors on étend d'alcool, on f on lave à l'alcool, et l'on termine le lavage avec de l'eau. On sout le produit dans une solution très-concentrée de potasse ; produit alors des aiguilles noires d'indine potassée, qu'on avec de l'alcool absolu, et qu'on décompose par quelques go d'acide chlorhydrique faible. Les cristaux se changent peu à par les lavages en indine pure et pulvérulente.

Ce corps est d'un rose foncé très-beau ; il est insoluble dans l L'alcool et l'éther n'en dissolvent, à l'ébullition, qu'une très-p quantité. Par la chaleur, il se boursoufle dès qu'il commenc entrer en fusion ; il dégage alors des aiguilles, en même te qu'il laisse beaucoup de charbon.

Les analyses de l'indine, faites à différentes époques, ne présen

[1] LAURENT (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 471. *Compt. rend. des t de Chim.*, 1849, p. 196.

ı concordance désirable; les différences tiennent, sui-
urent, à la présence dans l'indine d'une certaine quan-
ndine en laquelle l'indine se transforme par l'action de
Voici d'ailleurs les résultats de M. Laurent :

	Analyses de 1840.			Analyses de 1849.		Calcul.
. . .	72,00	71,55	71,20	72,09	71,8	73,3
ne .	4,50	4,65	4,70	3,88	4,2	3,8
. .	11,00	»	»	»	»	10,6

sulfurique dissout l'indine en se colorant en rouge;
écipite l'indine non altérée.
nitrique, en réagissant sur l'indine, donne un corps
t qui possède la même couleur qu'elle. C'est la nitrindine.
e attaque l'indine en donnant un dérivé bromé.

Dérivés métalliques de l'indine.

L'indine, à la manière de l'isatine, peut se combiner
tasse.

potassée paraît contenir $C^{32}H^{9}KN^{2}O^{4}$. Pour prépa-
on met dans une capsule de l'indine arrosée d'une petite
alcool; on chauffe légèrement, puis on y verse une dis-
aude et concentrée de potasse dans l'alcool. L'indine
: immédiatement en donnant une dissolution noire. On
psule du feu, et au bout de quelques instants la dissolu-
ıplit de petits cristaux noirs. On décante la liqueur sur-
on lave rapidement les cristaux avec de l'alcool absolu,
jette sur du papier joseph que l'on place sur une brique
: chauffée, et l'on porte le tout sous la machine pneuma-
que la dessiccation est opérée, il faut faire l'analyse des
car ils attirent promptement l'humidité de l'air en se
ınt en indine rose et en potasse. Dans deux dosages,
t a obtenu 11,5 et 12 p. c. de potassium; calcul, 13 p. c.

Dérivés chlorés et bromés de l'indine.

Ces composés se produisent par l'action de la chaleur
ivés chlorés et bromés de l'isathyde.
dine [1], $C^{32}H^{8}Cl^{2}N^{2}O^{4}$. — Lorsqu'on chauffe la chlorisa-

(1839), *loc. cit.*

thyde au-dessus de 200°, elle prend une couleur brune viola tandis qu'il se dégage de l'eau. Le résidu est un mélange de ch risatine et de chlorindine, dont on opère la séparation à l'aide l'alcool bouillant qui ne dissout que la chlorisatine.

$$2\,C^{32}H^{10}Cl^2N^2O^8 = C^{32}H^8Cl^2N^2O^4 + 2\,C^{16}H^4ClNO^4 + 4\,HO.$$

Chlorisathyde. Chlorindine. Chlorisatine.

La chlorindine se produit aussi dans l'action de la potass la chlorisathyde.

La chlorindine se présente sous la forme d'une poudre co en violet sale. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'acide c hydrique.

Elle a donné à l'analyse[1] :

	Erdmann.		
	a	*b*	Calcul.
Carbone . . .	56,6	57,4	58,0
Hydrogène. .	2,9	2,7	2,5

Bichlorindine[2], $C^{32}H^6Cl^4N^2O^4$. — La bichlorisathyde se porte, sous l'influence de la chaleur, comme la chlorisathyde; elle se décompose à une température encore plus basse. La bi rindine ressemble entièrement à la chlorindine.

§ 1804. *Bibromindine*[3], $C^{32}H^6Br^4N^2O^4$. — Elle s'obtient, su M. Erdmann, en même temps que la bibromisatine, par l'actio la chaleur sur la bibromisathyde; on enlève la bibromisatine l'alcool. La bibromindine se présente sous la forme d'une po d'un rouge très-foncé, un peu soluble dans l'alcool.

M. Laurent paraît avoir également obtenu la bibromindine en tant la bisulfisathyde par le brome. Ces deux corps réagissent énergie en dégageant de l'acide bromhydrique; il se forme masse brune, composée d'une substance cristallisable, d'un p matière résineuse, et d'une poudre violet-foncé. L'éther di les deux premières substances, et laisse la poudre violette qui raît être la bibromindine. Chauffée entre deux couvercles de pla celle-ci donne un charbon volumineux, recouvertes de pailles lantes et cuivrées, qui, vues par transparence au microscope, raissent violettes. Une dissolution concentrée de potasse lui do une teinte noirâtre; traitée par de l'alcool et un fragment de

[1] *a* provenait de l'action de la chaleur, *b* de l'action de la potasse sur le ch thyde.

[2] Erdmann, *loc. cit.*

[3] Erdmann, *loc. cit.* — Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 480.

se, elle forme une solution rouge-noirâtre qui précipite des flo-
ns violets par l'eau et par l'acide chlorhydrique.

Dérivés nitriques de l'indine.

§ 1805. *Nitrindine* [1], $C^{32}H^{8}(NO^{4})^{2}N^{2}O^{4}$. — Ce composé se produit
rsqu'on fait bouillir l'indine avec l'acide nitrique; des vapeurs
nges se dégagent, et l'indine se convertit en une poudre vio-
e. Si l'on poussait l'opération trop loin, tout se dissoudrait, et
n versée dans la solution jaune n'en précipiterait qu'une petite
antité de matière jaune. La nitrindine, pour être purifiée, doit
ord être lavée avec de l'eau, puis avec de l'alcool bouillant et
l'éther, qui enlèvent cette matière jaune.
La nitrindine peut aussi se préparer par l'ébullition de l'hydrin-
ne avec l'acide nitrique. Elle s'obtient probablement aussi avec
nthyde et la sulfisathyde, car ces substances donnent, avec l'a-
de nitrique, des poudres d'un rouge violacé.
La nitrindine est pulvérulente, d'un rouge violacé assez écla-
nt. Chauffée en vase clos, elle se décompose brusquement, en
nant un volumineux résidu de charbon qui entre en ignition
s le contact de l'air. Elle est insoluble dans l'eau; l'alcool et l'é-
er n'en dissolvent que des traces.
L'acide nitrique bouillant la détruit peu à peu.
L'ammoniaque est sans action sur elle. La potasse la dissout en
colorant en brun très-intense; de l'acide chlorhydrique versé
ns cette dissolution paraît en précipiter la nitrindine non alté-
e; quelquefois on n'obtient qu'un précipité jaunâtre, floconneux;
dernier effet a toujours lieu quand on a fait bouillir la dissolu-
n potassique.

HYDRINDINE.

Composition probable : $C^{64}H^{22}N^{4}O^{8} + 2$ aq.
§ 1806. Ce corps [2] qui paraît renfermer les éléments de l'indine
s de l'hydrogène, et qui semble être à l'indine ce que l'indigo
nc est à l'indigo bleu,

LAURENT (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 198. *Compt. rend. des*
. de Chim., 1849, p. 198.
LAURENT (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 475. *Compt. rend. des trav.*
him., 1849, p. 199.

$$\underset{\text{Indine.}}{2\,C^{32}H^{10}N^{2}O^{4}} + H^{2} = \underset{\text{Hydrindine.}}{C^{64}H^{22}N^{4}O^{8}},$$

se produit par l'action de la potasse alcoolique sur l'indine; il prend également naissance lorsqu'on traite l'isathyde sulfurée ou bisulfurée avec cet agent.

Ordinairement on obtient d'abord une liqueur noirâtre qui renferme de l'indine potassée; mais cette couleur ne tarde pas à disparaître, et la dissolution devient légèrement jaunâtre. Abandonnée au refroidissement, elle laisse déposer des cristaux jaunes, très-brillants, de la grosseur d'une tête d'épingle, qui sont de l'hydrindine potassée.

Lorsqu'on traite ces cristaux par l'eau, ils se décomposent peu à peu; l'eau dissout la potasse et laisse l'hydrindine sous la forme d'une poudre blanche. Si l'on fait dissoudre les cristaux dans de l'alcool bouillant auquel on a ajouté un peu de potasse, et si l'on verse peu à peu de l'eau dans cette dissolution, par le refroidissement la liqueur se prend en une bouillie cristalline, composée d'aiguilles fines et soyeuses. Par l'addition d'une plus grande quantité d'eau, les aiguilles disparaissent en se transformant en une poudre blanche d'hydrindine.

L'hydrindine est blanche ou d'un jaune pâle, insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool bouillant; ce dernier liquide l'abandonne par le refroidissement sous la forme de petits prismes courts à base rhombe ou hexagone.

Elle paraît renfermer $C^{64}H^{22}N^{4}O^{8} + 2$ aq.; voici, du moins, les résultats qu'elle a donnés à l'analyse:

	Laurent [1].			Calcul.
Carbone. . . .	70,0	70,2	69,2	70,6
Hydrogène. . .	4,8	4,9	4,9	4,4
Azote	10,7	»	»	10,3

[1] M. Laurent admet que l'hydrindine renferme les éléments de l'indine plus de l'eau, $C^{64}H^{22}N^{4}O^{10}$; mais cette composition n'exige que 4,0 p. c. d'hydrogène, chiffre bien inférieur au résultat expérimental, et qui ne s'est pas confirmé par de nouvelles analyses (*Compt. rend. des trav. de Chim.*, 1849, p. 200.)

Le mode de formation de l'hydrindine par l'indine et la potasse serait favorable à la formule de M. Laurent, si l'hydrindine était le seul produit de la réaction; mais ce chimiste a vu encore se former d'autres produits, entre autres la flavine, § 1808.

Si l'hydrindine contient les éléments de l'indine plus de l'hydrogène, il faudra évidemment trouver encore, parmi les produits de la réaction de la potasse sur l'indine, une substance qui renferme les mêmes éléments plus de l'oxygène. Peut-être y trouvera-t-on de l'acide isatique.

D'ailleurs l'étude de l'hydrindine et de l'indine est entièrement à reprendre.

hauffée au-dessus de 300°, de manière à éprouver un commencement de fusion, l'hydrindine devient peu à peu d'un brun violet; si l'on traite le résidu par la potasse et un peu d'alcool, on obtient des cristaux noirs d'indine potassée, qui se transforment par la en indine.

L'acide sulfurique dissout l'hydrindine sans la colorer; l'eau la reprécipite sans altération. L'acide nitrique bouillant la dépose et la transforme en une poudre violette qui présente les caractères de la nitrindine.

La potasse se combine avec l'hydrindine.

1807. L'*hydrindine potassée* paraît renfermer $C^{64}H^{21}KN^{4}O^{8}$ + [illegible], d'après les déterminations suivantes :

	Laurent.		Calcul.
Carbone. . .	60,0	60,0	62,1
Hydrogène. .	4,3	4,3	4,3
Potassium .	5,6	»	6,3
Eau de crist.	9,0	»	8,7

L'hydrindine potassée s'obtient en dissolvant à chaud l'hydrindine dans la potasse caustique; la liqueur dépose le sel par le refroidissement sous la forme d'aiguilles jaunes et brillantes. Celles-ci se décomposent par les lavages à l'eau, en ne laissant que de l'hydrindine.

1808. *Flavindine.* — Toutes les fois qu'on prépare l'hydrindine soit par l'isathyde bisulfurée, soit par l'indine et la potasse, la dissolution alcaline dont l'hydrindine s'est séparée donne toujours, par l'addition d'un acide, un léger précipité floconneux jaunâtre, qui est un mélange d'hydrindine, de soufre, quelquefois un peu d'indine et de flavindine. Ce dernier corps se forme en assez grande quantité, lorsqu'on prolonge l'ébullition avec la potasse. Pour le purifier, on jette le précipité sur un filtre, puis on arrose de l'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes d'ammoniaque. L'indine, le soufre et l'hydrindine restent sur le filtre, tandis que la flavindine se dissout; on la précipite par l'acide chlorhydrique, on la lave et on la dessèche.

Ce corps est jaune pâle, peu soluble dans l'alcool bouillant; il cristallise en aiguilles étoilées, visibles seulement au microscope. Soumis à l'action de la chaleur, il paraît se transformer presque entièrement en un corps blanc qui se sublime en aiguilles semblables à de l'acide benzoïque.

Une analyse de la flavindine a donné : carbone, 72,5; hydrog 3,82. D'après ces résultats, la flavindine semble être une isom de l'indine et de l'indigo bleu.

Une dissolution de flavindine dans l'ammoniaque donne, av nitrate d'argent, un précipité jaune qui laisse, par la calcin 42 centièmes d'argent ($C^{16}H^{8}AgNO^{4}$?)

SÉRIE TOLUIQUE.

§ 1809. Cette série, dont le pivot est l'acide toluique, comp les deux groupes suivants :

Groupe toluénique,
Groupe toluylique.

Le groupe toluénique a pour homologues les groupes phén (§ 1336), xylénique (§ 1831), cuménique (§ 1834) et thym que (§ 1866). Au groupe toluylique correspondent les group mologues benzoïque (§ 1474), et cuminique (§ 1846).

I.

GROUPE TOLUÉNIQUE.

§ 1810. Dans les corps composant ce groupe, l'hydrogène types généraux est remplacé par le *toluényle* $C^{14}H^{7}$. Voici les mes principaux qu'on connaît aujourd'hui :

Toluène, ou hydrure de toluényle.	$C^{14}H^{8}$	$= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ H \end{matrix}\right\}$
Hydrate de toluényle, dit alcool de l'acide benzoïque.	$C^{14}H^{8}O^{2}$	$= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{7}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$
Acide toluényl-sulfureux ou sulfotoluénique.	$C^{14}H^{8}S^{2}O^{6}$	$= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{7}.O \\ HO \end{matrix}\right\} S^{2}O$
Chlorure de toluényle . . .	$C^{14}H^{7}Cl$	$= \left.\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ Cl \end{matrix}\right\}$
Toluidine, ou azoture de toluényle et d'hydrogène. . .	$C^{14}H^{9}N$	$= N \left\{\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ H \\ H. \end{matrix}\right.$

Acétate de toluényle. . . . . $C^{18}H^{10}O^4 = \left.\begin{matrix} C^{14}H^7.O \\ C^4H^3O^2.O \end{matrix}\right\}$

es composés toluéniques se rattachent directement au groupe glique par la métamorphose qu'éprouve l'acide toluique, sous uence de la baryte caustique.

s se relient également au groupe benzoïque ; en effet, l'hydrate oluényle se transforme par les corps oxydants en hydrure de oïle ou en acide benzoïque. L'hydrure de toluényle paraît i dans certaines circonstances pouvoir être converti en acide oïque.

Toluène.

Syn. : hydrure de toluényle, toluol, rétinnaphte, benzoène, dracyle.

Composition : $C^{14}H^8 = C^{14}H^7, H$.

1811. Cet hydrocarbure[1] a été découvert par Pelletier et ter parmi les produits huileux provenant du traitement des es pour l'éclairage au gaz. M. Deville, à qui l'on doit le pre- travail scientifique sur le toluène, le prépare par la dis- ion sèche de la résine de Tolu (§ 1695) ; MM. Glénard et lault l'obtiennent par l'action de la chaleur sur la résine de -dragon ; M. Mansfield l'a trouvé parmi les huiles du goudron uille, et M. Cahours dans la liqueur huileuse qui se sépare de it de bois brut du commerce par l'addition de l'eau. Enfin oad a démontré que l'acide toluique se dédouble en toluène acide carbonique par la distillation avec un excès de baryte chaux caustique :

$$C^{16}H^8O^4 = C^{14}H^8 + C^2O^4.$$

Ac. toluique. Toluène.

rsqu'on soumet la résine de Tolu à la distillation sèche, il de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, beaucoup d'a- benzoïque, une petite quantité d'acide cinnamique, et une qui est un mélange d'éther benzoïque et de toluène. Ces corps huileux passent les derniers, et se séparent facile-

[1] PELLETIER et WALTER (1838), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVII, 278. — DE- *ville*, [3] III, 168. — GLÉNARD et BOUDAULT, *Compt. rend. de l'Acad.*, XIX, NOAD, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 281. — MANSFIELD, *ibid.*, LXIX, CAHOURS, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXX, 319. — WILSON, *Ann. der Chem. m.*, LXXVII, 216.

ment, en vertu de la grande différence de leur points d'ébullit
On recueille à part tout ce qui passe au-dessous de 180°, p
après une nouvelle distillation, dans laquelle on ne dépasse
130 ou 140°, on rectifie plusieurs fois sur de la potasse concent

Pour extraire le toluène de l'huile du goudron de houille,
rectifie celle-ci en recueillant à part les portions qui distillent
100 et 120°; on traite la liqueur ainsi recueillie par la moiti
son poids d'acide sulfurique concentré, et on la soumet à une
velle rectification. On obtient ainsi un produit dont le point
bullition est constant (Wilson).

Le toluène est une huile incolore, très-fluide, insoluble
l'eau, peu soluble dans l'alcool et plus soluble dans l'éther.
odeur est presque la même que celle de la benzine. Sa dens
l'état liquide est de 0,87; à l'état de vapeur, elle a été tro
égale à 3,260. Il bout à 114°, d'après ma détermination (à 1
Pelletier et Walter, Deville; à 109—110°, Noad; à 110°, Wil

Il se dissout rapidement dans l'acide sulfurique fumant,
produisant un acide conjugué, l'acide sulfotoluénique (1818).

L'acide nitrique fumant le transforme en nitrotoluène. Un
lange d'acide nitrique et d'acide sulfurique fumant le convertit
binitrotoluène.

Le chlore l'attaque vivement, en produisant différents co
chlorés.

Une seule fois, M. Deville est parvenu à transformer le toluène
acide benzoïque, en le distillant avec un mélange de bichromate
potasse et d'acide sulfurique.

Dérivés chlorés du toluène.

§ 1812. M. Deville[1] a obtenu les composés suivants par l'acti
du chlore sur le toluène :

Chlorure de toluène bichloré. . .	$C^{14}H^{6}Cl^{2}, Cl^{2}$,
Bichlorure de toluène chloré. . .	$C^{14}H^{7}Cl, 2\,Cl^{2}$,
Trichlorure de toluène bichloré. .	$C^{14}H^{6}Cl^{2}, 3\,Cl^{2}$.
Toluène chloré.	$C^{14}H^{7}Cl$.
— sexchloré.	$C^{14}H^{2}Cl^{6}$.

A la lumière diffuse, le chlore agit avec énergie sur le toluène

[1] Deville (1841), *loc. cit.*

degage de l'acide chlorhydrique, et l'on finit par avoir une : grande quantité de cristaux de *trichlorure de toluène bi-* é. On les purifie par cristallisation dans l'éther.

ı liqueur visqueuse, contenant les cristaux précédents, ayant chauffée dans un courant de chlore, a donné à l'analyse la position du *bichlorure de toluène chloré*.

uand on fait passer du chlore dans du toluène à la lumière se un peu forte, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide hydrique, on obtient une liqueur incolore d'une grande flui- renfermant du *chlorure de toluène bichloré*.

s produits sont différents lorsqu'on distille pendant qu'on fait r du chlore sur le toluène.

premier liquide qu'on recueille à la distillation est incolore, fluide, et bout à 170°, sans se décomposer; c'est le *toluène* é.

uand on soumet à la distillation dans un courant de chlore les ux de trichlorure de toluène bichloré, on finit par avoir une quantité de cristaux soyeux et nacrés de *toluène sexchloré*, ème temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique.

Dérivés nitriques du toluène.

813. *Nitrotoluène*[1], ou nitrobenzoène, $C^{14}H^{7}(NO^{4})$. — On ob- ce corps en versant, dans de l'acide nitrique fumant et re- , du toluène jusqu'à ce que celui-ci ne se dissolve plus imméne nent. On sépare alors le nitrotoluène en ajoutant beaucoup à la solution.

st un liquide dont l'odeur rappelle celle des amandes amères; eur est sucrée, puis un peu amère et piquante. Sa densité est 180 à 16°,5; à l'état de vapeur, elle est de 4,95. Il bout à 225°. potasse liquide l'attaque vivement et le dissout en se colo- n rouge; si l'on sursature la liqueur par l'acide chlorhydri- on obtient une substance brune et pulvérulente.

ınd on distille le binitroluène avec de la potasse alcoolique, il une huile rougeâtre.

ulfhydrate d'ammoniaque le convertit en toluidine.

trotoluène[2], $C^{14}H^{6}(NO^{4})^{2}$. — On l'obtient aisément en trai-

LE (1841), *loc. cit*

LE (1841), *loc. cit.* — CAHOURS, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXX, 320.

tant le toluène par un mélange d'acide sulfurique et d'acide trique fumant.

Il forme des cristaux aiguillés, fusibles à 70°. Il bout à 300° colorant.

La potasse l'attaque en donnant une liqueur rouge, qui préc par les acides une substance brun-rouge.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le convertit en nitrotoluidine.

L'acide nitrique fumant ne l'attaque pas.

Dérivés par réduction des dérivés nitriques du toluène.

§ 1814. Les dérivés nitriques du toluène se comportent, co leurs homologues, les dérivés nitriques de la benzine, lorsq les traite par le sulfhydrate d'ammoniaque : on obtient de la t dine (§ 1820) et de la nitrotoluidine (§ 1822) :

$$\underset{\text{Nitrotoluène.}}{C^{14}H^{7}(NO^{4})} + 6\,HS = \underset{\text{Toluidine.}}{C^{14}H^{9}N} + 4\,HO + 6\,S.$$

$$\underset{\text{Binitrotoluène.}}{C^{14}H^{6}(NO^{4})^{2}} + 6\,HS = \underset{\text{Nitrotoluidine.}}{C^{14}H^{8}(NO^{4})N} + 4\,HO + 6\,S.$$

Dérivés sulfuriques du toluène.

§ 1815. L'homologie qui existe entre le toluène et la ben conduit à considérer comme l'acide toluényl-sulfureux (§ 18 le produit de l'action de l'acide sulfurique sur le toluène.

HYDRATE DE TOLUÉNYLE.

Syn. : alcool benzoïque.

Composition : $C^{14}H^{8}O^{2} = C^{14}H^{7}O, HO$.

§ 1816. Produit de l'action d'une solution alcoolique de po sur l'hydrure de benzoïle[1] :

$$\underset{\text{Hyd. de benzoïle.}}{2\,C^{14}H^{6}O^{2}} + KO, HO = \underset{\text{Hyd. de toluényle.}}{C^{14}H^{8}O^{2}} + \underset{\text{Benzoate de potasse.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}}.$$

C'est une huile incolore, plus pesante que l'eau, très-réfring et bouillant à 204°.

Dirigée à l'état de vapeur sur de l'éponge de platine chauff

[1] CANNIZZARO (1853), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVIII, 129.

ge, elle produit une huile plus légère que l'eau, et contenant bablement $C^{14}H^{8}$.

L'acide nitrique la transforme à une douce chaleur en hy- re de benzoïle; l'acide chromique la convertit en acide ben- que.

Le gaz chlorhydrique la change en chlorure de toluényle. Un lange d'acide sulfurique et d'acide acétique la transforme en ate de toluényle.

§ 1817. M. Staedeler[1] a signalé dans l'urine de vache, de cheval l'homme, la présence d'une substance, à laquelle il donne le m d'*acide taurylique* et qui semble présenter la même composi- n que l'hydrate de toluényle. Cet acide taurylique se trouve ours mélangé avec de l'acide phénique, et n'a pas pu être isolé tat de pureté.

Voici comment on procède pour extraire de l'urine le mélange s deux acides : on fait bouillir l'urine de vache avec de la aux, on évapore au huitième de son volume la liqueur décantée, après l'avoir laissée refroidir, on la sursature par l'acide chlorhy- ique. Après l'avoir ensuite laissé reposer pendant 24 heures, on lève le dépôt de cristaux d'acide hippurique, et on soumet la eur à la distillation. Le liquide distillé qu'on obtient ainsi aferme des gouttes oléagineuses verdâtres, épaisses et d'une eur désagréable. Pour extraire de ce produit le mélange d'a- le phénique et d'acide taurylique, il faut opérer de la manière ivante : distiller le liquide avec un excès de potasse (il passe si, outre un peu d'ammoniaque, une huile neutre, azotée, de deur du romarin); neutraliser la potasse du résidu aux cinq tièmes par l'acide sulfurique (afin qu'il ne distille en même mps ni acide chlorhydrique, ni acide benzoïque); distiller tant e le produit précipite le sous-acétate de plomb; rectifier à plu- urs reprises sur du sel marin le liquide distillé ayant l'odeur de cide phénique, jusqu'à ce que l'huile qu'on recueille ne soit plus élée que d'une petite quantité de liqueur aqueuse et acide (conte- nt de l'acide damalurique et de l'acide damolique); agiter le li- ide distillé pendant longtemps avec du carbonate de soude; ex- ire par l'éther l'huile sur laquelle ce carbonate n'a point d'action; lever l'éther par la distillation; distiller le résidu de cette der- re opération avec une lessive de potasse concentrée (de ma-

[1] STAEDELER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVII, 17.

nière à expulser encore une certaine quantité d'huile neutre); tiller le résidu avec du bicarbonate de potasse; abandonner chlorure de calcium l'huile distillée; enfin soumettre celle-ci rectification. Les portions qui passent entre 180 et 195° sont plus pures, celles qui distillent à 200° sont brunâtres.

Le mélange d'acide taurylique et d'acide phénique, recu entre 180 et 195°, se présente sous la forme d'une huile inco qui ne se congèle pas à — 18°. Il bout à une température supérieure au point d'ébullition de l'acide phénique pur. Il a deur du castoréum et produit sur l'épiderme une tache bl Mélangé avec son volume d'acide sulfurique concentré, il se p en une masse dendritique, dont les eaux-mères renferment d cide phényl-sulfurique.

L'analyse de ce mélange a donné les nombres suivants :

	Huile recueillie entre 180 et 195°	Huile recueillie à 195°.	Composit. de l'acide phénique.	$C^{14}H^8O^2$
Carbone. . . .	77,1	77,14	76,59	77,14
Hydrogène. . .	7,4	7,56	6,38	7,56

Acide toluényl-sulfureux.

Syn. : acide sulfotoluénique ou sulfobenzoénique.

Composition : $C^{14}H^8S^2O^6 + 2$ aq.

§ 1818. Pour obtenir à l'état de pureté l'acide toluényl-sul reux[1], on sature par du carbonate de plomb la dissolution du luène dans l'acide sulfurique fumant, après l'avoir étendue d'e on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré et l'on conce dans le vide.

L'acide toluényl-sulfureux cristallise en petits feuillets cristalli fort déliquescents.

En même temps que cet acide, il se forme par l'action de l cide sulfurique sur le toluène, une petite quantité d'une mati cristalline[2].

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en petites étoiles.

Le *sel de potasse* cristallise en lames anhydres, très-solubles.

Le *sel de baryte*, $C^{14}H^7BaS^2O^6$, forme des écailles cristalline très-solubles dans l'eau, mais non déliquescentes.

[1] Deville (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 172.
[2] Probablement homologue de la sulfobenzide (§ 1407).

el de plomb est très-soluble.

toluényl-sulfites solubles ne précipitent ni par le nitrate d'ar-
ni par le nitrate de cuivre.

Chlorure de toluényle.

omposition : $C^{14}H^7Cl$.

19. Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique dans l'hy-
le toluényle, il se dégage de la chaleur, et le produit de la
n se partage en deux couches : la couche inférieure est une
n aqueuse d'acide chlorhydrique, la couche inférieure se
se de chlorure de toluényle[1].

corps forme un liquide très-réfringent, plus pesant que
t doué d'une odeur très-forte. Il bout entre 180 et 185°.
potasse caustique le décompose en donnant du chlorure de
um et de l'hydrate de toluényle.

affée au bain-marie avec une solution alcoolique d'ammo-
, elle donne un alcali cristallisable et moins fusible que la
e.

Toluidine.

Syn. : azoture de toluényle et d'hydrogène, toluyl-ammoniaque.

omposition : $C^{14}H^9N = N(C^{14}H^7)H^2$.

20. Cet alcali, découvert par MM. Muspratt et Hofmann[2], se
t par la réduction du nitrotoluène sous l'influence de l'hy-
e sulfuré. M. Chautard l'a obtenu en traitant par la potasse
e azotée résultant de l'action de l'acide nitrique sur l'essence
benthine.

lissout le nitrotoluène dans de l'alcool saturé d'ammoniaque,
y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Au bout de
temps, il se dépose des cristaux de soufre ; après quelques
e liquide perd complétement l'odeur de l'hydrogène sul-
n sature de nouveau et l'on continue cette opération jus-
que l'hydrogène sulfuré ne disparaisse plus. On peut aussi,
er plus vite, porter à l'ébullition, dans une cornue, le li-
turé par l'hydrogène sulfuré, de manière à favoriser la sé-

[1] ZAGO (1853), *loc. cit.*
[2] MUSPRATT et HOFMANN (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIV, 1. — CHAUTARD, *Pharm.*, [3] XXIV, 166.

paration du soufre. Quand le soufre s'est déposé, on remet le p duit distillé dans la cornue, on sature de nouveau par l'hydro sulfuré, et l'on répète ces opérations cinq ou six fois. La déc position du nitrotoluène par le sulfhydrate d'ammoniaque ne complit qu'avec difficulté ; il en reste toujours une petite qua sans altération, même après un contact prolongé avec l'hy gène sulfuré. On s'en assure, en traitant le produit par un e d'eau et d'acide chlorhydrique, séparant le soufre par le filtr agitant avec de l'éther. Celui-ci s'empare de la partie non al

Si l'on évapore au tiers le liquide chlorhydrique ainsi sépa nitrotoluène non décomposé, et qu'on le soumette ensuite distillation avec de l'hydrate de potasse, il passe, avec les va d'eau et d'ammoniaque, une huile incolore ou légèrement jaun qui se précipite au fond du récipient, et se prend, au bout quelque temps, en une masse cristalline. Ce corps est la toluid On sature tout le produit distillé par de l'acide oxalique, et, a avoir évaporé le sel au bain-marie, on le traite par l'alcool al et bouillant; celui-ci ne dissout que l'oxalate de toluidine laisse à l'état insoluble l'oxalate d'ammoniaque. Par le refro sement de la solution alcoolique, la presque totalité de l'ox de toluidine se sépare en belles aiguilles incolores. Après les a lavées, on les dissout dans l'eau bouillante et l'on décompose solution par une lessive de potasse concentrée. La toluidine sépare immédiatement en gouttelettes huileuses incolores qu rassemblent à la surface et se prennent, par le refroidissement, une masse radiée.

Pour préparer la toluidine au moyen de l'essence de térébe thine, on opère de la manière suivante : on traite cette esse par l'acide nitrique jusqu'à ce qu'elle soit résinifiée; on verse à peu de la potasse sur la résine, et, quand la réaction s'est a sée, on distille le mélange dans une cornue spacieuse tant q passe des vapeurs alcalines. On traite le produit distillé par léger excès d'acide chlorhydrique, on évapore au bain-marie, l'on reprend le résidu par de l'alcool concentré. Celui-ci ext le chlorhydrate de toluidine, et laisse le sel ammoniac en gra partie à l'état insoluble.

La toluidine cristallise, d'une solution dans l'alcool faible s turée à l'ébullition, en larges feuillets qui remplissent tout le l quide. Elle est aussi fort soluble dans l'éther, l'esprit de bois, l

les huiles grasses et les huiles essentielles. L'eau en dissout
tite quantité, surtout à chaud. Son odeur, aromatique et vi-
ressemble au plus haut degré à celle de l'aniline; sa saveur
ante. Elle n'agit pas sur le papier de curcuma, mais elle verdit
er de dahlia; le tournesol rougi en est légèrement bleui.
: plus pesante que l'eau; elle se vaporise à toutes les tem-
es; une baguette humectée d'acide chlorhydrique s'entoure
;es blancs, si on la tient suspendue sur les cristaux de tolui-
lle fond à 40°. Son point d'ébullition est exactement à 198°,
dire de 16° plus élevé que le point d'ébullition de son ho-
e, l'aniline.
ɔlution dans les acides colore en jaune intense le bois de pin
ɔelle de sureau. Mais elle ne donne pas, avec le chlorure de
la belle réaction qui caractérise l'aniline; elle ne lui com-
ıe qu'une teinte rougeâtre. Avec l'acide nitrique, elle se
:n rouge foncé, tandis que l'aniline prend par lui une cou-
:u d'indigo; avec l'acide chromique, elle donne un précipité

ılfate et le chlorure cuivriques donnent avec la toluidine
cipités verdâtres, d'un aspect cristallin. A chaud, elle pré-
le l'oxyde d'une solution de perchlorure de fer. Avec le
d'argent, elle donne un précipité cristallin; avec les bichlo-
le platine et de palladium, elle donne de beaux précipités
; et cristallins.
ıd on fait passer les vapeurs de la toluidine sur du potassium
ın, il se produit du cyanure, en même temps qu'une ignition
:e se manifeste.
llie avec de l'acide nitrique concentré, la toluidine se décom-
l se produit un corps jaune qui présente beaucoup d'analogie
cide picrique.
rome y agit vivement; si l'on chauffe dans un petit tube le
de la réaction, il se sublime des aiguilles blanches, non
s, solubles dans l'alcool et l'éther, insolubles dans l'eau;
s paraît être la toluidine tribromée.
ıluidine se combine avec le cyanogène, et donne un alcali
ɔle à la cyaniline. Elle est attaquée par l'iodure d'éthyle qui
forme en d'autres alcalis (§ 1823").

1. *Sels de toluidine.* — La toluidine se combine aisément
acides. Sa solution alcoolique se prend, avec la plupart des

acides, en masses cristallines qu'on n'a besoin que de soumettr une nouvelle cristallisation pour les avoir pures. Les sels ainsi duits sont sans odeur, mais, à l'air, ils se colorent promptemen rose, comme les sels d'aniline; ils se décomposent par les alcalis tiques et carbonatés, en mettant la toluidine en liberté, so forme d'un coagulum cristallin.

Le *chlorhydrate de toluidine*, $C^{14}H^{9}N$, HCl, se forme quand dissout l'alcali dans l'acide chlorhydrique et qu'on évapore l lution. Il se dépose, par le refroidissement, en paillettes qui nissent promptement à l'air. Peu solubles dans l'éther, ces taux se dissolvent aisément dans l'eau et l'alcool; la solution acide. Ils se subliment par une douce chaleur, comme le sel moniac.

Le *chloroplatinate*, $C^{14}H^{9}N$, HCl, $PtCl^{2}$, s'obtient en pail orangées.

Le *chloraurate*, $C^{14}H^{9}N$, HCl, $AuCl^{3}$, se précipite lorsq ajoute du chlorure d'or à une solution de chlorhydrate de t dine; le précipité se prend au bout de quelque temps en masse cristalline, comme feutrée; celle-ci fond dans l'eau 50 ou 60°, et se dissout à une température plus élevée, en d nant, par le refroidissement, de magnifiques aiguilles jaunes, t brillantes.

Le *nitrate* et le *phosphate* sont cristallisables.

Le *sulfate*, $2\,C^{14}H^{9}N$, $S^{2}O^{6}$, $2\,HO$, s'obtient en dissolvant l'al dans l'éther et ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique. produit immédiatement un précipité cristallin qu'on lave à l'éth Ce sel est peu soluble dans l'alcool, mais fort soluble dans l'e

L'*oxalate acide*, $C^{14}H^{9}N$, $C^{4}O^{6}$, $2\,HO$, s'obtient en mélang une solution alcoolique de toluidine avec un excès d'acide ox que. Il représente de fines aiguilles soyeuses, insolubles dans ther. Il se dissout mieux dans l'eau et l'alcool bouillants; la solu a une réaction acide.

§ 1821[a]. *Lutidine*[1], *isomère de la toluidine*, $C^{14}H^{9}N$. — Cet cali se rencontre, suivant M. Anderson, dans l'huile qu'on obti dans les fabriques de noir animal, par la distillation des os. Il pa avant la picoline (§ 1415), à la température d'environ 15 lorsqu'on rectifie le mélange d'huiles alcalines (solubles dans l' cide chlorhydrique) qu'on recueille dans cette opération.

[1] ANDERSON (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXX, 57.

a lutidine constitue une huile plus légère que l'eau, peu soluble ce liquide qui en prend plus à froid qu'à chaud. Elle a une moins piquante et plus aromatique que celle de la picoline. bout à 154° environ.

le a donné à l'analyse[1] :

	Anderson.				
	a	*b*	*c*	*d*	$C^{14}H^{9}N$.
Carbone. . .	78,17	78,28	78,48	78,87	78,50
Hydrogène..	8,85	8,75	9,10	8,54	9,41
Azote. . . .	»	»	»	»	13,09
					100,00

le se combine avec les acides en donnant des sels en général olubles, à part le chloromercurate et le picrate.

chloroplatinate, $C^{14}H^{9}N$, HCl, $PtCl^{2}$, cristallise en tables rec- laires, quelquefois enchevêtrées, fort solubles dans l'eau , plus solubles encore dans l'eau bouillante, et, à ce qu'il , aussi dans un excès d'acide chlorhydrique; sa solution se est précipitée par l'alcool et l'éther. Il a donné à l'a- se :

	Anderson.		Calcul.
Carbone. . . .	26,41	26,30	26,81
Hydrogène. . .	3,33	3,16	3,19
Platine.	31,51	31,55	31,51

chloromercurate, $C^{14}H^{9}N$, 2 HgCl, se dépose sous la forme précipité blanc volumineux par le mélange de solutions al- ques assez concentrées de lutidine et de bichlorure de mer- . Si les solutions sont étendues, le chloromercurate de lutidine pare peu à peu sous la forme de cristaux radiés. Ce sel se t dans l'eau bouillante en se décomposant en partie; il est soluble dans l'alcool bouillant, et s'y dépose sans altération le refroidissement.

picrate cristallise en longues aiguilles jaunes, moins solubles les autres sels de lutidine.

[1] Huile recueillie entre 154° et 157°; *b* id. entre 157° et 160°; *c* id. entre 58° et 160°; tre 160° et 162°.

Dérivés nitriques de la toluidine.

§ 1822. *Nitrotoluidine*[1], $C^{14}H^{8}(NO^{4})N$. — Le binitrotoluène d cet alcali par l'action d'une solution alcoolique de sulfhy d'ammoniaque. La nitrotoluidine cristallise en aiguilles jaunes. forme des combinaisons définies avec les acides chlorhydr nitrique, sulfurique, phosphorique.

Avec le chlorure de benzoïle et le chlorure de cumyle, elle duit des composés sembla bles aux amides et aux anilides.

Dérivés cyaniques de la toluidine.

§ 1823. La toluidine produit, avec le cyanogène et avec le rure de cyanogène, deux alcalis homologues de la cyaniline (§ et de la mélaniline (§ 1438).

Cyanotoluidine[2], probablement $C^{32}H^{18}N^{4} = 2\,C^{14}H^{9}N, Gy^{2}$. — qu'on fait passer du cyanogène dans une solution alcoolique luidine, on observe les mêmes phénomènes qu'avec l'anilin bout de quelques heures, la liqueur devenue rouge dépose u lange cristallin de plusieurs substances d'où l'acide chlorhyd extrait la cyanotoluidine. Cet alcali ressemble à la cyaniline, il est encore moins soluble dans l'alcool et l'éther.

Métoluidine[3], $C^{30}H^{17}N^{3} = C^{14}H^{9}N, C^{14}H^{8}GyN$. — La toluidi comporte comme l'aniline sous l'influence du chlorure de cy gène. Comme la toluidine est solide, il faut la faire fondre rement de manière à pouvoir l'étendre sur les parois du va doit s'opérer la réaction, et la soumettre ensuite à l'actio gaz. La chaleur développée par la réaction suffit alors pour la tenir en fusion. On obtient une masse résineuse, entiè composée de chlorhydrate de métoluidine. On la dissout l'eau aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique, et l'on ajou la potasse à la solution filtrée; il se produit ainsi un pré blanc qu'on fait bouillir pendant quelque temps avec la po afin de chasser avec les vapeurs d'eau la petite quantité de dine qui n'aurait pas été attaquée par le chlorure de cyano On fait cristalliser dans l'alcool le résidu insoluble.

[1] Cahours (1850), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXX, 320.
[2] Hofmann (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 144.
[3] Wilson (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVII, 216.

:toluidine s'obtient ainsi en paillettes très-peu solubles dans ide, un peu plus solubles dans l'eau bouillante. Elle cristal- ıx dans un mélange d'alcool et d'eau.

st fort soluble dans l'acide chlorhydrique.

loroplatinate, $C^{30}H^{17}N^3$, HCl, $PtCl^2$, est un précipité inso- ns l'eau et l'alcool, qu'on obtient avec le bichlorure de pla- ne solution de métoluidine dans l'acide chlorhydrique.

Dérivés éthyliques de la toluidine.

3°. La toluidine, comme son homologue l'aniline, est sus- d'échanger de l'hydrogène pour de l'éthyle, de manière r trois alcalis[1] nouveaux. A l'état libre, deux d'entre ces dérivent du type ammoniaque; le troisième dérive du type 'ammonium :

-toluidine. . . . . $C^{18}H^{13}N = N\left\{\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ C^4H^5 \\ H, \end{matrix}\right.$

yl-toluidine. . . . . $C^{22}H^{17}N = N\left\{\begin{matrix} C^{14}H^7 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5, \end{matrix}\right.$

ate de triéthyl-tolué- lammonium. . . . . $C^{26}H^{23}NO^2 = \left.\begin{matrix} N(C^4H^5)^3(C^{14}H^7).O \\ HO \end{matrix}\right\}.$

-toluidine, $C^{18}H^{13}N = N(C^{14}H^7)(C^4H^5)H$. — Pour préparer ;, on chauffe de la toluidine au bain-marie, pendant deux jours, dans un tube scellé à la lampe avec un excès d'io- éthyle. Quand la réaction est terminée, on chasse l'excès par la chaleur ; le résidu huileux se compose alors d'iod- d'éthyl-toluidine, qu'on distille avec une solution concen- potasse.

yl-toluidine est une huile incolore, d'une odeur particu- une densité de 0,9391 à 15°5. Elle bout à 217°.

loroplatinate, $C^{18}H^{13}N$, HCl, $PtCl^2$, est un sel jaune pâle, i, soluble dans l'eau et l'alcool, moins soluble dans l'éther ltérable.

yl-toluidine, $C^{22}H^{17}N = N(C^{14}H^7)(C^4H^5)^2$. — On l'obtient à odhydrate en chauffant l'alcali précédent avec de l'iodure dans un tube scellé à la lampe.

[1] et Abel (1854), *The Quart. Journ. of the Chemic. Society*, VII, 68.

La diéthyl-toluidine forme une huile incolore, odorante, d' densité de 0,9242 à 15°5 ; son point d'ébullition est à 229°.

Le *chloroplatinate* forme une masse résineuse, incristallisabl

L'*iodhydrate*, $C^{22}H^{17}N$, HI, cristallise en prismes à six pans, trêmement solubles dans l'eau. Il paraît s'altérer à l'air, ainsi contact de l'alcool.

Combinaisons de triéthyl-toluénylammonium. — Lors maintient pendant quelques jours au bain-marie, dans un scellé à la lampe, la diéthyl-toluidine avec de l'iodure d'éthyl finit par obtenir des cristaux d'iodure de triéthyl-toluénylam nium.

L'*hydrate* s'obtient en chauffant la solution des cristaux p dents avec de l'oxyde d'argent récemment précipité. Il se ainsi une liqueur fort amère et alcaline, qui se comporte av solutions métalliques comme la potasse ou l'hydrate de tétr ammonium.

Le *chloroplatinate*, $C^{26}H^{22}NCl$, $PtCl^2$, se dépose, par le m du bichlorure de platine avec la solution chlorhydrique de drate précédent, sous la forme d'un précipité cristallin, tr soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante, cristallise en belles aiguilles.

Acétate de toluényle.

Composition : $C^{18}H^{10}O^4 = C^{14}H^7O, C^4H^3O^3$.

§ 1823[b]. Lorsqu'on dissout l'hydrate de toluényle dans l' acétique, et qu'on ajoute à la liqueur un mélange d'acide rique et d'acide acétique, on voit se rendre à la surface une qui est l'acétate de toluényle [1].

Cette huile est incolore, plus pesante que l'eau, d'une ag odeur aromatique, rappelant celle de certaines poires. Elle à 210°.

Chauffée avec une solution de potasse, elle se dédouble en acétique et en hydrate de toluényle.

[1] Cannizzaro (1853), *loc. cit.*

II.

GROUPE TOLUYLIQUE.

1824. On ne connaît encore dans ce groupe, comme terme cipal, que l'*acide toluique* qui représente une molécule d'eau laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par le *toluyle* $^{16}O^{2}$.

ACIDE TOLUIQUE.

Composition : $C^{16}H^{8}O^{4} = C^{16}H^{7}O^{3}, HO$.

1825. Cet acide[1] se produit par l'action de nitrique sur le cy- (§ 1867) :

$$\underset{\text{Cymène.}}{C^{20}H^{14}} + 8O^{2} = \underset{\text{Ac. oxaliq.}}{C^{4}H^{2}O^{6}} + \underset{\text{Ac. toluiq.}}{C^{16}H^{8}O^{4}} + 4\,HO.$$

ur le préparer, on étend l'acide nitrique ordinaire d'environ is son volume d'eau, et l'on en distille un demi-kilogramme environ 125 grammes de cymène, dans une grande cornue, nt deux ou trois jours, en cohobant de temps à autre. En em- nt un acide si dilué, on n'a pas à craindre une oxydation trop nte, et l'action est entièrement calme. L'huile se colore d'abord leu, par l'absorption du bioxyde d'azote, puis en jaune foncé, après vingt ou trente cohobations, elle commence à s'altérer plus en plus, devient visqueuse, et tombe enfin au fond de cornue. L'opération est terminée quand l'eau du récipient plus recouverte d'huile, mais de cristaux blancs. Si l'on arrête la distillation, on voit la cornue se remplir de cristaux par le idissement. Plus l'acide employé est faible, et plus on prolonge istillations, plus le produit est incolore et pur.

l'acide est d'une concentration plus grande que celle qui a été uée, le liquide bouillant éprouve une réaction fort violente qui rmine des projections, et le produit contient alors de l'acide nitro- ique dont il est difficile ou impossible de le purifier. D'ailleurs cide nitré se forme même en petite quantité par l'emploi d'un e nitrique très-faible, et le produit exige une purification parti- ière, fondée sur la grande solubilité du toluate de baryte dans l'eau ide, et la faible solubilité du nitrotoluate à même base. Toute- s ce mode de purification ne suffit pas, et l'acide brut est ordi-

[1] Beau (1847), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 281.

nairement souillé d'une matière jaune résineuse ; après avoir l'acide nitrique par le lavage, on le dissout dans un lait de c on filtre la solution refroidie du sel de chaux, et l'on précip l'acide nitrique ou chlorhydrique. On répète cette opératio produit n'est pas entièrement blanc. L'acide lavé est ensui sous dans l'eau de baryte ; on évapore la solution au bain- et l'on reprend par l'eau froide la masse desséchée, de man laisser à l'état insoluble une petite quantité de nitrotoluate ryte. Le sel de baryte est évaporé à siccité et repris par l'e qu'à ce qu'il ne dépose plus de sel insoluble. L'acide toluiq cipité est alors parfaitement pur, et peut être obtenu à l'éta tallisé. Ce procédé prend beaucoup de temps et ne donne qu de produit.

L'acide toluique se précipite sous la forme d'une masse bottée, composée d'aiguilles. Il est fort soluble dans l'eau lante ; la solution le dépose par le refroidissement sous d'aiguilles. Il se dissout, presque en toutes proportions, dan prit de bois, l'alcool et l'éther.

Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles. En ment pur, il est sans odeur ni saveur ; mais il a ordinaireme légère odeur désagréable qui rappelle un peu celle de l'e d'amandes amères.

Bouilli avec de l'acide nitrique concentré, il se convertit en nitrotoluique. Distillé avec la chaux ou la baryte, il se trans en toluène :

$$\underset{\text{Ac. toluique.}}{C^{16}H^{8}O^{4}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Toluène.}}{C^{14}H^{8}}.$$

Dérivés métalliques de l'acide toluique. Toluates.

§ 1826. L'acide toluique est monobasique. Les toluates ne se représentent par la formule générale :

$$C^{16}H^{7}MO^{4} = C^{16}H^{7}O^{3}, MO.$$

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en petits prismes.

Le *sel de potasse* est fort soluble et ne cristallise qu'avec culté en aiguilles.

Le *sel de soude* est encore plus soluble que le sel de potass

Le *sel de baryte*, $C^{16}H^{7}BaO^{4}$, ne s'obtient pas en cristaux dé

Le *sel de chaux* se dépose de sa solution aqueuse et conce à l'état de longues aiguilles brillantes.

Le *sel de cuivre*, $C^{16}H^7CuO^4$, se dépose à l'état d'un précipité bleu ciel, quand on mélange du sulfate de cuivre avec une solution tre de toluate de potasse. Il ressemble beaucoup au benzoate rique, et se dissout fort peu dans l'eau. L'ammoniaque le dis- avec une couleur bleue foncée.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^7AgO^4$, s'obtient en précipitant par le nitrate ent le toluate d'ammoniaque ; il se dépose sous la forme d'un ipité blanc et caillebotté, cristallisant dans l'eau chaude en fines illes.

Dérivés méthyliques, éthyliques.... de l'acide toluique.
Éthers toluiques.

1827. *Toluate d'éthyle*[1], ou éther toluique, $C^{20}H^{12}O^4 = C^{16}H^7$ $)O^4$. — Cet éther s'obtient en saturant par un courant de gaz hydrique une solution de l'acide toluique dans l'alcool fort. soumet le liquide à la distillation, et quand il en a passé les x tiers, on ajoute de l'eau au résidu. Il se précipite alors un s huileux et coloré ; on le met en digestion avec l'ammoniaque r enlever l'excédant d'acide toluique, on lave avec de l'eau, et s l'avoir desséché sur du chlorure de calcium, on le soumet à ctification. Il passe ainsi un liquide incolore, qui dépose quel- fois des cristaux incolores d'éther nitrotoluique, si l'acide em- yé n'a pas été pur.

L'éther toluique est un liquide aromatique, d'une odeur sem- ble à celle de l'éther cinnamique ou benzoïque, d'une saveur un amère. Il bout à 228°.

Dérivés nitriques de l'acide toluique.

1828. *Acide nitrotoluique*[2], $C^{16}H^7(NO^4)O^4$. — L'acide nitrique ant agit sur le cymène avec beaucoup d'énergie, et, si l'on ré- les distillations, on obtient en définitive l'acide nitrotoluique. t indispensable d'employer un acide nitrique le plus concentré sible, car, sans cela, il se produit un autre corps cristallin et in- rent, qui ne se convertit pas facilement en acide nitrotolui- . On continue de chauffer, tant qu'il se dégage des vapeurs ges ; par le refroidissement, il se dépose une masse cristalline,

[1] Noad, *loc. cit.*
[2] Noad (1847), *loc. cit.*

et, si l'on étend d'eau, on voit se former un abondant précipité. jette le produit sur un filtre, on le lave à l'eau froide pour enl l'excédant d'acide nitrique, et on le met en digestion avec de l'a moniaque qui dissout la majeure partie de la substance. Le ne retient qu'une petite quantité de matière huileuse. Ensuite décompose le sel d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, e lave l'acide précipité à l'eau froide, où il est fort peu soluble. A l'avoir desséché, on le dissout dans l'alcool bouillant, on déc par le charbon animal, et l'on abandonne la solution filtrée à vaporation spontanée.

On obtient ainsi de beaux prismes à base rhombe, d'un ja pâle.

Un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique centré n'attaque pas cet acide.

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en longues aiguilles. Ce se décompose avec beaucoup de facilité; il perd toute l'ammoni par l'ébullition avec du charbon.

Le *sel de potasse* est très-soluble, et ne cristallise qu'avec di culté en petites aiguilles.

Le *sel de soude* n'a pas pu s'obtenir à l'état cristallisé.

Le *sel de baryte*, $C^{16}H^{6}Ba(NO^{4})O^{4}$, s'obtient par le nitrotolu d'ammoniaque et le chlorure de baryum, sous la forme d'un p cipité caillebotté, fort soluble dans l'eau bouillante, et se dépo par le refroidissement en beaux cristaux, qui prennent de l'é par la dessiccation.

Le *sel de strontiane* est un peu plus soluble dans l'eau bouill que le sel de baryte, et s'obtient en cristaux plus gros.

Le *sel de chaux* s'obtient par double décomposition avec le trotoluate d'ammoniaque et le chlorure de calcium. Il se préci sous la forme d'une masse blanche plus soluble que le sel de bary et cristallisant en prismes obliques à base rhombe.

Le *sel de cuivre* s'obtient, à l'état basique, si l'on mélange du trotoluate d'ammoniaque neutre avec du sulfate de cuivre.

Le *sel d'argent*, $C^{16}H^{6}Ag(NO^{4})O^{4}$, obtenu en mélangeant le trotoluate d'ammoniaque avec le nitrate d'argent se dépose s la forme d'un précipité caillebotté, semblable au chlorure. Ce d'argent est fort soluble dans l'eau bouillante; il se dépose, pa refroidissement, sous la forme de cristaux plumeux, peu solub dans l'alcool. Une ébullition prolongée le noircit.

§ 1829. Le *nitrotoluate de méthyle*, ou éther méthyl-nitrotolui-
, $C^{16}H^{6}(C^{2}H^{3})(NO^{4})O^{4} = C^{18}H^{9}(NO^{4})O^{4}$, s'obtient par le même
cédé que le nitrotoluate d'éthyle. Le produit est noir, et néces-
une purification dans l'acide nitrique fumant, avec lequel on le
bouillir pendant quelques minutes. L'eau le sépare ensuite de
le sous la forme d'une huile, qu'on lave à l'ammoniaque. Il
llise par le refroidissement, et se purifie par une nouvelle cris-
tion dans l'éther.

nitrotoluate d'éthyle ou éther nitrotoluique renferme $C^{16}H^{6}$
$^{2}H^{5})(NO^{4})O^{4} = C^{20}H^{11}(NO^{4})O^{4}$. Pour le préparer, on sature par le
chlorhydrique une solution de l'acide nitrotoluique dans l'al-
, et l'on soumet le produit à la distillation jusqu'à ce que le
ide distillé se trouble par l'addition de l'eau. Le résidu dans la
e constitue une huile jaune qui se concrète par le refroidis-
ent. On lave les cristaux avec du carbonate de potasse, puis
de l'eau, et on les exprime entre des doubles de papier joseph.
istallisés dans l'alcool, ils sont d'un jaune clair et d'une odeur
agréable.

SÉRIE XYLIQUE.

§ 1830. Entre la série toluique et la série cuminique vient se
er une série dont le pivot n'est pas encore connu, mais qu'on
ardera sans doute pas à découvrir : c'est un acide volatil mo-
sique, renfermant $C^{18}H^{10}O^{4}$, semblable à l'acide benzoïque,
ique ou cuminique.

e groupe xylénique, dans cette série intermédiaire, est l'homo-
e des groupes phénique (§ 1336), toluénique (§ 1810), cumé-
e (§ 1834), et thymylique (§ 1866).

GROUPE XYLÉNIQUE.

§ 1831. On connaît d'une manière très-imparfaite le *xylène*,
mologue de la benzine, du toluène, du cumène et du cymène.

Xylène.

Composition : $C^{16}H^{10}$.

§ 1832. Cet hydrocarbure est contenu dans l'huile qui se sépare
l'esprit de bois brut du commerce par l'addition de l'eau. On

agite d'abord cette huile avec de l'acide sulfurique concent obtient ainsi une masse visqueuse brun-rouge, à la surface quelle nage un liquide limpide composé d'un mélange de to de xylène, de cumène, et d'un autre hydrocarbure moins (bouillant entre 164 et 168°). On lave ce mélange avec une alcaline, puis, après l'avoir séché sur du chlorure de calcium f on le distille sur de l'acide phosphorique anhydre, en recu à part les produits qui passent à différentes températures.

Le xylène distille entre 128° et 130°. Il présente une grand logie de propriétés avec le toluène et le cumène.

Traité par l'acide nitrique fumant, il fournit le *nitroxylène*

Ce dernier, étant dissous dans l'alcool et traité par le sulfh d'ammoniaque, donne la *xylidine*, alcali semblable à la tolui

M. Cahours[1], à qui l'on doit ces expériences, n'a pas enco blié la description des corps précédents.

SÉRIE CUMINIQUE.

§ 1833. Cette série, dont le pivot est l'acide cuminique, s divise en deux groupes :

Groupe cuménique,
Groupe cumylique.

Au groupe cuménique correspondent, dans les autres séri mologues, les groupes phénique (§ 1336), toluénique (§ 1 xylénique (§ 1831), et thymylique (§ 1866). Le groupe c que a pour homologues les groupes benzoïque (§ 1474) et lique (§ 1824).

I.

GROUPE CUMÉNIQUE.

§ 1834. L'homologie qui existe entre les composés de ce g et les composés phéniques conduit à admettre le radical *nyle* $C^{18}H^{11}$, comme remplaçant l'hydrogène dans les types l gène, oxyde, azoture, etc.

[1] Cahours (1850), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXX, 319.

Les principaux termes cuméniques sont :

Cumène, ou hydrure de cuményle. . . . . $C^{18}H^{12} = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{11} \\ H \end{matrix}\right\}$,

Acide cuményl-sulfureux, ou sulfocuménique. . . . . $C^{18}H^{12}S^2O^6 = \left.\begin{matrix} C^{18}H^{11}.O \\ HO \end{matrix}\right\} S^2O^4$,

Cumidine, ou azoture de cuményle et d'hydrogène. . . . . $C^{18}H^{13}N = N\left\{\begin{matrix} C^{18}H^{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

Le *cyanure de cuményle* (ou cumonitrile) a déjà été décrit, § 206.

s composés cuméniques se rattachent directement aux composés ryliques par la réaction qu'éprouve l'acide cuminique sous l'in-ence de la baryte qui le transforme en cumène.

Ils se relient également au groupe benzoïque : par l'ébullition cumène avec l'acide nitrique, on finit par obtenir de l'acide nzoïque.

Enfin, on a observé également une relation chimique entre les mposés cuméniques et le groupe camphorique : le camphorate chaux se transforme par l'action de la chaleur en carbonate et une huile (§ 1836) qui peut être convertie en cumène.

CUMÈNE.

Syn. : hydrure de cuményle, cumol.

Composition : $C^{18}H^{12} = C^{18}H^{11}$, H.

§ 1835. Ce corps[1] se produit lorsqu'on soumet à la distillation mélange intime de 1 p. d'acide cuminique cristallisé et de 4 p. baryte caustique.

Il est également contenu dans l'huile du goudron de houille, dans l'huile qu'on sépare de l'esprit de bois brut par l'addition l'eau. Dans ces deux huiles, il est accompagné de ses homo-ues, benzine, toluène, xylène et cymène ; on l'en sépare par des illations fractionnées (voy. § 1337 et § 1832). Pelletier et Walter[2] décrit, sous le nom de *rétinnyle*, un hydrogène carboné qui produit, dans les usines à gaz, par la distillation des résines, et

[1] Gerhardt et Cahours (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 87. — Abel, *Ann. Chem. u. Pharm.*, LXII, 150.

[2] Pelletier et Walter, *Ann. de Chim. et de Phys.* LXVII, 285.

qui présente la même composition et la plupart des caractères d le cumène, dont il paraît être une modification isomère.

Enfin le cumène, ou un isomère de ce corps, se produit par l cide phosphorique anhydre et la phorone (produit de la distil tion sèche du camphorate de chaux).

Le cumène est un liquide parfaitement incolore, plus léger q l'eau, d'une odeur suave fort agréable, et volatil sans altérati Son point d'ébullition est constant à 151°,4 (Gerh. et Cah.; à 1 Abel); la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 3,96. Il insoluble dans l'eau, fort soluble, au contraire, dans l'alcool, ther et les huiles essentielles.

L'acide sulfurique fumant le transforme en acide sulfocu nique ou cuményl-sulfureux (§ 1840).

L'acide nitrique ne l'altère pas à froid. Lorsqu'on fait boui le cumène avec de l'acide nitrique fumant, il se convertit pro tement en une huile pesante, qui est le nitrocumène. Si l'on c tinue l'ébullition, cette huile disparaît pour se convertir en masse cristalline jaunâtre, soluble dans l'ammoniaque, sauf petite portion (binitrocumène); la solution ammoniacale don par l'acide nitrique, un précipité d'acide nitrobenzoïque. Si fait bouillir le cumène avec de l'acide nitrique plus faible, on tient de l'acide benzoïque.

Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique fumant co vertit le cumène en binitrocumène.

§ 1836. *Phorone*[1], $C^{18}H^{14}O^2$. — Cette substance qui renferme éléments du cumène, plus de l'eau, est le produit de la distilla sèche du camphorate de chaux :

$$\underset{\text{Camphor. de chaux.}}{C^{20}H^{14}Ca^2O^8} = \underset{\text{Phorone.}}{C^{18}H^{14}O^2} + \underset{\text{Carbon. de chaux.}}{2\,(CO^2,\ CaO)}.$$

Pour préparer la phorone, il est plus avantageux de distille camphorate de chaux par petites portions que d'en décomp beaucoup à la fois. On obtient une huile brune qu'on rec par une nouvelle distillation; elle reste toujours un peu jaun et se colore de plus en plus par le contact prolongé à l'air. Elle plus légère que l'eau, et possède une odeur forte qui rappelle c de la menthe poivrée. Son point d'ébullition est constant à 20 La densité de sa vapeur, prise à 262°, a été trouvée égale à 4,9

[1] Gerhardt et Liès (1849), *Compt. rend. des trav. de Chim*, 1849, p. 385.

'analyse de la phorone a donné les résultats suivants :

	Gerhardt et Liès.				Calcul.
Carbone. . .	77,7	78,1	77,9	77,6	78,2
Hydrogène. .	10,6	10,0	10,2	10,0	10,1
Oxygène. . .	11,7	11,9	11,9	12,4	11,7
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

a phorone se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le rant en rouge de sang; l'eau précipite la plus grande partie de ile. L'acide nitrique y agit vivement en produisant une matière oeuse. L'acide phosphorique anhydre convertit la phorone en ydrocarbure qui a les caractères du cumène :

$$\underset{\text{Phorone.}}{C^{18}H^{14}O^{2}} = 2\ HO + \underset{\text{Cumène.}}{C^{18}H^{12}}.$$

a chaux potassée, mélangée avec la phorone, s'échauffe et pa-s'y combiner; on peut chauffer le mélange à 20 ou 30 degrés lessus du point d'ébullition de la phorone sans qu'il passe aucun ile; mais, à 240°, il s'opère une réaction particulière qui a pour la distillation d'une huile parfaitement incolore, et, selon toute rence, différente de la phorone.

e perchlorure de phosphore l'attaque et la transforme en une e paraissant renfermer $C^{18}H^{13}Cl$.

Dérivés nitriques du cumène.

1837. *Nitrocumène*[1], $C^{18}H^{11}(NO^{4})$. — Lorsqu'on fait dissoudre mène dans l'acide nitrique fumant, le mélange s'échauffe et loppe beaucoup de vapeurs rouges; l'eau sépare du produit le ocumène.

e sulfhydrate d'ammoniaque convertit ce corps en cumidine.

Dinitrocumène[2], $C^{18}H^{10}(NO^{4})^{2}$. — On l'obtient en traitant le cu-e par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique de dhausen.

e sulfhydrate d'ammoniaque le transforme en nitrocumidine.

Dérivés par réduction des dérivés nitriques du cumène.

1838. Les dérivés nitriques du cumène se comportent avec les

[1] Laurent (1848), *Compt. rend. de l'Acad*, XXVI, 315. — Nicholson, *Ann. der* u. *Pharm.*, LXV, 58.
[2] Laurent (1848), *loc. cit.*

agents réducteurs, comme leurs homologues les dérivés nitri de la benzine, du toluène et du xylène. Voy. §§ 1842 et 1844.

Dérivés sulfuriques du cumène.

§ 1839. L'acide qu'on obtient en dissolvant le cumène dans cide sulfurique fumant, constitue un homologue des acides phé sulfureux (§ 1404), toluényl-sulfureux (§ 1818), et thymyl-s reux (1872). Voy. § 1840.

Acide cuményl-sulfureux.

Syn. : acide sulfocuménique.

Composition : $C^{18}H^{12}S^2O^6 = C^{18}H^{11}O, HO, S^2O^4$.

§ 1840. Cet acide[1] se produit par la combinaison directe cumène avec l'acide sulfurique. On verse dans un verre à pied viron 1 p. de cumène et 2 p. d'acide sulfurique de Nordhau on agite le tout avec une baguette de verre, jusqu'à ce que le mène se soit dissous dans l'acide. En opérant sur de grandes q tités, on peut abandonner le mélange dans un flacon bouch dissolution s'effectue alors peu à peu d'elle-même. Elle est brun foncé; quand on l'étend d'eau, la coloration disparaît enti ment, et la nouvelle dissolution est parfaitement incolore. Si a laissé les deux corps assez longtemps en contact, tout le cum demeure en dissolution.

Le *sel de baryte* renferme $C^{18}H^{11}BaS^2O^6$. Pour l'obtenir, on s la solution précédente par du carbonate de baryte, et, si elle assez étendue, on peut chauffer le mélange, afin que la réac s'achève plus rapidement. Le sulfate ayant été recueilli sur un f on a une solution de sulfocuménate de baryte, qui se pr par la concentration, en une masse de belles lames nacrées, brillantes, semblables à des écailles de poisson.

La solution de ce sel ne se décompose pas par l'ébullition. ne produit point de précipité dans les solutions de chlorur calcium, d'acétate de plomb, de bichlorure de mercure, de c rure de cuivre, de chlorure de nickel, de bismuth, etc.

§ 1841. MM. Cahours et Gerhardt ont décrit, sous le nom *sulforétinylate de baryte*, un sel qu'ils ont obtenu avec l'acide s

[1] Gerhardt et Cahours (1840), loc. cit.

rique fumant et le rétinnyle de Pelletier et Walter; ce sel présen-
it la même composition que le sulfocuménate; toutefois il ne pos-
dait pas tout à fait les mêmes caractères physiques. Il était bien
oins soluble que le sulfocuménate, et sa solution, concentrée par
évaporation, au lieu de se prendre en masse par le refroidisse-
ent, abandonnait peu à peu des croûtes cristallines, qui se rassem-
aient à la surface du liquide, et n'offraient point l'éclat nacré du
ocuménate. Le sel renfermait d'ailleurs quelques impuretés, et
st possible qu'elles l'aient empêché de bien cristalliser.

Cumidine.

Syn : azoture de cuményle et d'hydrogène.

Composition : $C^{18}H^{13}N = N(C^{18}H^{11})H^2$.

§ 1842. Cet alcali[1] se produit par la réduction du nitrocumène.
saturé une solution alcoolique de ce corps d'abord par le gaz
moniaque, puis par l'hydrogène sulfuré. Quand, au bout de
lques jours, il s'est formé un dépôt de soufre et que l'odeur de
drogène sulfuré a disparu, on répète la même opération et l'on
met tout le liquide à la distillation, ce qui accélère la décompo-
n de l'hydrogène sulfuré. On continue ce traitement jusqu'à
que tout le nitrocumène soit transformé. Après avoir éloigné
une dernière distillation tout l'alcool et tout le sulfure ammo-
ne, on fait dissoudre le résidu dans l'acide chlorhydrique, et
évapore la solution jusqu'à ce qu'elle se prenne par le refroi-
ement en une masse cristalline de chlorhydrate de cumidine.
potasse en sépare la cumidine sous la forme d'un liquide oléa-
ux. On la transforme en oxalate, on évapore à siccité, et on
rend par l'alcool bouillant pour décolorer par le charbon ani-
. L'oxalate se dépose par le refroidissement en tables incolores,
e parfaite pureté. La solution de ce sel, additionnée de po-
e, met en liberté la cumidine qu'on purifie par la rectification.
et alcali se présente sous la forme d'une huile jaunâtre, ré-
tant fortement la lumière; il possède une odeur particulière et
e saveur brûlante. Placé dans un mélange de glace et de sel
mm, il se solidifie en tables carrées qui redeviennent bientôt li-
les par une élévation de température.

[1] Nicholson (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXV, 58.

Il est très-soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'h drogène sulfuré et les huiles grasses. L'eau en dissout aussi u petite quantité. Il n'agit ni sur le tournesol rougi ni sur le cu cuma. Il se vaporise lentement à la température ordinaire. densité est de 0,9526. Son point d'ébullition est à 225° s 761^{mm}; il est moins élevé qu'on ne devrait le supposer d'a l'homologie de la cumidine avec l'aniline.

Récemment distillée, la cumidine est incolore, mais, au co de l'air, elle jaunit promptement et devient finalement rouge Sa vapeur brûle avec une flamme jaune, très-fuligineuse.

Comme l'aniline et la toluidine, elle colore le bois de pin; m avec les hypochlorites, elle ne présente pas la réaction particuli à l'aniline.

La solution aqueuse de la cumidine précipite le perchlo de fer; mais elle ne précipite ni les sels de zinc ni ceux d'alum

Le potassium, chauffé dans la vapeur de cumidine, se conv en cyanure.

L'acide nitrique concentré dissout la cumidine avec une b couleur pourpre; l'eau en sépare ensuite des flocons qui parai avoir des caractères acides.

L'acide chromique sec agit vivement sur la cumidine, m sans l'enflammer.

Traitée par du brome, la cumidine s'échauffe considérablem il se produit un dégagement d'acide bromhydrique, ainsi qu' matière solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et ther, et cristallisant dans l'alcool en longues aiguilles incolore

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydri attaque vivement la cumidine. Il se produit une matière visqu et brune qui possède à un haut degré l'odeur de l'acide tric rophénique. Ce produit, traité par l'alcool, se dissout en parti laissant un corps cristallin qui ressemble beaucoup au chlora

La cumidine donne aussi des dérivés semblables aux amid aux anilides. Dans une atmosphère de gaz chloroxycarboni elle se convertit, en s'échauffant, en une masse cristalline qui c tallise dans l'alcool en longues aiguilles semblables au salp Une solution de cumidine dans le sulfure de carbone dé beaucoup d'hydrogène sulfuré; l'eau sépare du mélange, au — d'un certain temps, un liquide oléagineux qui se prend bi après en une masse solide, cristallisant dans l'alcool en longues

illes. Ces deux produits constituent probablement des homolo-
es de la carbanilide et de la sulfocarbanilide.

§ 1843. *Sels de cumidine.* — La plupart des sels de cumidine
nt cristallisables. A l'exception de quelques sels doubles renfer-
nt des chlorures métalliques, ils sont incolores, mais ils pren-
nt peu à peu à l'air une teinte rougeâtre. Ils sont solubles dans
au, plus solubles dans l'alcool.

La solution de ces sels est décomposée par les alcalis ; la cumi-
ne est alors mise en liberté.

Les sels de cumidine ont une réaction acide; ils sont anhydres,
mme les sels d'aniline.

Le *chlorhydrate de cumidine*, $C^{18}H^{13}N$, HCl, s'obtient en prismes
colores, assez gros. Il fond à une température élevée, et peut être
blimé.

Le *chlorure* et le *cyanure mercuriques* occasionnent, dans la solu-
n alcoolique de la cumidine, des précipités blancs et cristallins
e l'eau bouillante décompose.

Le *chloroplatinate de cumidine*, $C^{18}H^{13}N$, HCl, $PtCl^2$, s'obtient
ajoutant un excès de bichlorure de platine à la solution aqueuse
chlorhydrate de cumidine. Il se dépose, par le refroidissement,
longues aiguilles jaunes, qu'on obtient pures en les lavant avec
peu d'eau. Ce sel se comporte avec l'alcool d'une manière singu-
re : quelques gouttes d'alcool ajoutées à beaucoup de sel le dissol-
nt entièrement; au bout de quelque temps, le sel s'en sépare sous
forme de gouttes huileuses d'un rouge foncé, et quand l'alcool
t évaporé, ces gouttes se concrètent en une masse cristalline
n fort bel orangé. A 100°, le chloroplatinate de cumidine de-
nt plus foncé, mais sans s'altérer. A une température plus élevée,
e détruit en produisant du chlorhydrate de cumidine, et un ré-
u de platine métallique.

Le *chlorure de palladium* donne un sel qui ressemble entière-
nt au chloroplatinate précédent.

Le *chlorure d'or* précipite en violet la solution alcoolique de la
midine ; le précipité, dont la couleur est encore plus foncée que
le du ferrocyanure de cuivre, se dissout avec une couleur vio-
te dans une plus grande quantité d'alcool.

Le *bromhydrate*, l'*iodhydrate* et le *fluorhydrate de cumidine*
stallisent aisément. L'iodhydrate paraît être le plus soluble des
ls de cumidine.

Le *nitrate de cumidine*, $C^{18}H^{13}N, NO^6H$, forme de longues aiguilles, entièrement incolores si l'acide nitrique employé pour le produire n'est pas trop concentré. Il est soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *nitrate d'argent* donne avec la cumidine un sel cristallisant en longues aiguilles.

Le *sulfate de cumidine*, $2\,C^{18}H^{13}N, S^2O^6, 2\,HO$, forme une masse cristalline, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Il est sans odeur, mais il a une saveur amère désagréable.

Le *sulfate de cuivre* donne, avec la cumidine, un beau précipité vert.

Le *phosphate de cumidine* cristallise aisément.

L'*oxalate de cumidine* cristallise aussi avec facilité. Il paraît exister deux oxalates, un sel acide et un sel neutre. Lorsqu'on distille l'oxalate de cumidine, il passe une matière légèrement cristalline, peu soluble dans l'alcool, et qui est probablement l'homologue de l'oxanilide.

L'*acétate et le tartrate de cumidine* cristallisent aisément.

Dérivés nitriques de la cumidine.

§ 1844. *Nitrocumidine*[1], $C^{18}H^{12}(NO^4)N$. — Le binitrocumène s'attaque avec une extrême facilité par le sulfhydrate d'ammoniaque, et se transforme promptement en nitrocumidine.

Cet alcali se présente, à l'état de pureté, sous la forme d'écailles jaunâtres qui fondent à une température inférieure à 100°, et se prennent, par le refroidissement, en une masse formée d'aiguilles radiées. Insoluble dans l'eau, il se dissout avec facilité dans l'alcool et l'éther; soumis à la distillation, il éprouve une altération partielle, mais la majeure partie passe inaltérée. Sa réaction alcaline à l'égard des papiers colorés est assez faible, mais sensible. Il neutralise parfaitement les acides les plus forts.

Le brome agit très-énergiquement sur la nitrocumidine, et donne un composé cristallisable qui ne possède plus de propriétés alcalines.

Mise en présence du chlorure de benzoïle, la nitrocumidine ne donne rien à froid; mais, dès qu'on élève la température à 50 ou 60°, une réaction très-vive s'établit, et l'on obtient un produit analogue

[1] Cahours (1848), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXVI, 315.

amide et à la benzanilide. Les chlorures de cumyle et de le donnent des composés analogues.

ls de nitrocumidine sont, pour la plupart, cristallisables; ou en dissolution, ils s'altèrent promptement en prenant leur bleue verdâtre.

orhydrate, $C^{18}H^{12}(NO^4)N$, $HCl + 2$ aq., se dépose, par le sement lent d'une solution saturée, sous la forme d'aiguilles s et soyeuses.

loroplatinate cristallise en aiguilles d'un jaune orangé, qui t promptement.

rate cristallise, par refroidissement, sous forme d'aiguilles les, d'un blanc éclatant à l'état de pureté.

lfate, $2\ C^{18}H^{12}(NO^4)N$, S^2O^6, $2\ HO + 4$ aq., s'obtient en it à chaud la nitrocumidine dans l'acide sulfurique affaibli. refroidissement ménagé, le sel se sépare sous forme de ismes très-brillants, qu'on peut aisément réduire en poudre.

late affecte la forme de fines aiguilles.

Dérivés cyaniques de la cumidine.

5. *Cyanocumidine*[1], $C^{40}H^{26}N^4 = 2\ C^{18}H^{13}N, Cy^2$. — Une so- lcoolique de cumidine, saturée de cyanogène, dépose ment de longues aiguilles de cyanocumidine. Ce corps se isément par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Il vec l'acide chlorhydrique un sel si peu soluble que le li- tré n'est pas même troublé par la potasse.

II.

GROUPE CUMYLIQUE.

6. Dans ce groupe, homologue du groupe benzoïque, l'hy- des types métal, oxyde, chlorure, etc., est remplacé par le *umyle* $C^{20}H^{11}O^2$.

rincipaux termes sont :

ıyle. . . . . $C^{40}H^{22}O^4 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^2 \\ C^{20}H^{11}O^2 \end{matrix}\right\}$;

rure de cumyle. . . . . $C^{20}H^{12}O^2 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^2 \\ H \end{matrix}\right\}$

[1] ...N (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 145.

Acide cuminique anhydre. . .	$C^{40}H^{22}O^{6}$	$= \begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2}.O \\ C^{20}H^{11}O^{2}.O \end{matrix}$
Acide cuminique hydraté. . .	$C^{20}H^{12}O^{4}$	$= \begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2}.O \\ HO \end{matrix}$
Chlorure de cumyle.	$C^{20}H^{11}ClO^{2}$	$= \left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2} \\ Cl \end{matrix}\right\}$
Azoture de cumyle et d'hydrogène, ou cuminamide. . .	$C^{20}H^{13}NO^{2}$	$= N\left\{\begin{matrix} C^{20}H^{11}O \\ H \\ H \end{matrix}\right.$

On connaît peu les relations chimiques que les composés c liques présentent avec d'autres groupes sériés, si ce n'est av groupe cuménique.

Cumyle.

Syn. : cumylure de cumyle.

Composition : $C^{40}H^{22}O^{4} = C^{20}H^{11}O^{2},C^{20}H^{11}O^{2}$.

§ 1847. Ce corps[1] se produit par la réaction du chlorure d myle et du cumylure de potassium :

$$\underset{\text{Chlor. de cumyle.}}{\left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2} \\ Cl \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Cumyl. de potass.}}{\left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2} \\ K \end{matrix}\right\}}$$

$$= \underset{\text{Cumyle.}}{\left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2} \\ C^{20}H^{11}O^{2} \end{matrix}\right\}} + \underset{\text{Chlor. de potass.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ K \end{matrix}\right\}}$$

Lorsqu'on met le chlorure de cumyle en contact avec le mylure de potassium, par quantités équivalentes, il se pr un liquide gélatineux et homogène, qu'une légère élévation de pérature rend pâteux en y déterminant une séparation de chl de potassium.

On traite la masse par une lessive de potasse faible, afin d truire les dernières traces de chlorure de cumyle; puis on l avec de l'éther, et, après avoir décanté la solution éthérée, sèche sur du chlorure de calcium et on la chauffe au bain-m pour chasser l'éther.

Le cumyle se présente sous la forme d'une huile très-ép plus pesante que l'eau; à froid, son odeur est très-faible;

[1] Chiozza (1853), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXIX, 216.

l on le chauffe, il émet une odeur agréable qui rappelle celle ranium. Soumis au froid produit par un mélange de glace et de arin, il perd entièrement sa fluidité, si bien qu'on peut ren- er le vase qui le renferme, sans l'en faire tomber. Dans cet état, st parfaitement limpide et ne présente aucun indice de cris- sation; en revenant à la température ambiante, il reprend sa ité. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout facilement dans cool bouillant. Il bout à une température supérieure à 300°, en décomposant en acide cuminique et en d'autres produits moins énés, en même temps qu'il reste dans la cornue un résidu bonneux.

ls'enflamme difficilement et brûle avec une flamme fuligineuse. e dissout dans l'acide nitrique fumant sans dégagement de va- rs nitreuses; si l'on ajoute de l'eau au mélange, il s'en précipite résine molle de couleur jaunâtre, qui présente tous les carac- s d'un corps nitré; par le refroidissement du liquide, il se dé- e quelques flocons blancs d'acide cuminique.

orsqu'on chauffe doucement le cumyle avec un petit fragment ydrate de potasse, il se transforme en cuminate, en même temps il se dégage l'odeur forte et caractéristique de l'hydrure du cu- le; une solution de potasse alcoolique produit le même effet. On ailleurs :

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2} \\ C^{20}H^{11}O^{2} \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\}$$

Cumyle. Hydr. de potasse.

$$= \left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2} \\ H \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^{2}.O \\ KO \end{matrix}\right\}$$

Hydr. de cumyle. Cumin. de potasse.

HYDRURE DE CUMYLE.

Syn. : cuminol, essence de cumin oxygénée.

Composition : $C^{20}H^{12}O^{2} = C^{20}H^{11}O^{2}, H$.

1848. L'huile essentielle renfermée dans la graine de cumin *minum Cyminum*) est un mélange d'hydrure de cumyle et hydrocarbure, le cymène (§ 1867). Pour se procurer le pre- corps à l'état de pureté, on distille l'essence dans un bain mile chauffé à 200°, en maintenant la chaleur à cette tempéra- re jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien; puis on distille rapi-

dement le résidu dans un courant d'acide carbonique, et on recueille le produit dans un flacon qui bouche convenablement[1].

Un procédé qui permet d'extraire tout l'hydrure de cumyle de l'essence de cumin, consiste à agiter celle-ci avec une solution moyennement concentrée de bisulfite de potasse ou de soude; ce sel ne se combine qu'avec l'hydrure de cumyle, en produisant une combinaison cristallisable qu'il suffit de chauffer avec un peu de potasse pour en séparer l'hydrure de cumyle.

Celui-ci constitue un liquide incolore ou légèrement jaunâtre d'une odeur de cumin très-forte et persistante, d'une saveur âcre et brûlante. Il tache le papier comme toutes les huiles essentielles. Son point d'ébullition est à 220°; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 5,24.

Lorsqu'on le maintient longtemps en ébullition au contact de l'air, il se colore en se résinifiant et en produisant de l'acide cuminique.

L'hydrate de potasse le transforme en cuminate à la température de l'ébullition; cette transformation est presque instantanée, avec dégagement d'hydrogène, lorsqu'on fait tomber l'hydrure sur de la potasse en fusion.

L'acide chromique et le chlore humide le transforment également en acide cuminique.

L'acide nitrique se comporte d'une manière semblable; l'acide sulfurique concentré lui communique une teinte rouge foncée; une addition d'eau au mélange en sépare une masse visqueuse et de couleur sale.

Le potassium attaque à chaud l'hydrure de cumyle, en dégageant de l'hydrogène et en produisant du cumylure de potassium (§ 1849).

Le chlore et le brome transforment l'hydrure de cumyle en dérivés par substitution (§ 1850), dans lesquels ces éléments remplacent l'hydrogène. Le perchlorure de phosphore produit un composé qui renferme les éléments de l'hydrure de cumyle, l'oxygène y étant remplacé par du chlore (§ 1851).

Le sulfhydrate d'ammoniaque attaque l'hydrure de cumyle en en remplaçant l'oxygène par son équivalent de soufre (§ 1852).

[1] Gerhardt et Cahours (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3) I, 60 — Bertagnini, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 275.

les bisulfites alcalins se combinent avec l'hydrure de cumyle (1853).

L'hydrure de cumyle est un isomère des essences d'anis, de fenouil, de badiane et d'estragon (§ 1641).

Dérivés métalliques de l'hydrure de cumyle. Cumylures.

§ 1849. *Cumylure de potassium*[1], ou cuminol potassé, $C^{20}H^{11}KO^2$.

Il se produit, avec dégagement d'hydrogène, lorsqu'on chauffe l'hydrure de cumyle avec du potassium, à l'abri de l'air. Il se forme aussi lorsqu'on chauffe de l'hydrate de potasse solide avec de l'hydrure de cumyle; dans ce cas, il s'élimine de l'eau, et la potasse se convertit en une masse gélatineuse.

Pour obtenir le cumylure de potassium à l'état de pureté, on chauffe l'hydrure de cumyle avec le potassium dans un petit creuset de platine, muni de son couvercle. On purifie le produit en le pressant entre des doubles de papier joseph, et en le faisant sécher pendant quelque temps dans le vide, sur de l'acide sulfurique concentré qui absorbe avec avidité l'hydrure de cumyle échappé à la réaction du potassium.

Le cumylure de potassium constitue une masse gélatineuse et amorphe que le contact de l'air transforme promptement en cumyrate.

Il est décomposé par l'eau en hydrure de cumyle et en hydrate de potasse.

Lorsqu'on le chauffe avec du chlorure de cumyle, il donne du chlorure de potassium et du cumyle.

Sur l'action du chlorure de benzoïle sur le cumylure de potassium, on obtient une huile incristallisable, semblable au cumyle, qui se transforme aisément en cette dernière substance quand on la chauffe avec une solution de potasse. L'eau seule paraît, du moins, opérer cette métamorphose, qui n'est accompagnée d'aucun dégagement de gaz. Cette réaction est assez compliquée, car la solution potassique se trouve chargée d'une quantité notable d'acide benzoïque et d'acide cuminique, ainsi que d'une autre substance qui apparaît au microscope sous forme de dendrites opaques et blanc éclatant. Cette dernière substance n'a pas été examinée.

[1] Gerhardt et Cahours (1840), *loc. cit.* — Chiozza, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXXIX, 216.

Dérivés chlorés et bromés de l'hydrure de cumyle.

§ 1850. Le chlore et le brome attaquent l'hydrure de cu
en donnant des produits dans lesquels 1 at. d'hydrogène
hydrure est remplacé par son équivalent de chlore ou de b

L'hydrure de chlorocumyle[1], ou chlorocuminol, $C^{20}H^{11}Cl$
produit si l'on fait passer, à la lumière diffuse, du chlore sec da
drure de cumyle également sec; le gaz est absorbé en même
qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le produit est ja
plus pesant que l'eau, et d'une odeur très-forte; il s'altère
ment à l'air humide en donnant de l'acide chlorhydriqu
l'acide cuminique. Il se décompose aussi par la distillatio
en acide chlorhydrique et en une huile particulière, en lais
résidu de charbon.

Lorsqu'on abandonne à l'air humide une goutte d'hyd
chlorocumyle, on la trouve, du jour au lendemain, transfor
cristaux d'acide cuminique parfaitement blancs.

Récemment préparé, l'hydrure de chlorocumyle n'est p
pas attaqué par l'ammoniaque; il diffère en cela du chlor
cumyle, son isomère, que l'ammoniaque transforme immédia
en cuminamide.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrure de chloroc
en se colorant en rouge cramoisi et en dégageant des vape
cide chlorhydrique; le produit étant abandonné au contact
humide, on y remarque après quelques instants des cristaux
cuminique.

L'hydrure de bromocumyle[2], ou bromocuminol, $C^{20}H^{11}Br$
une huile plus pesante que l'eau, semblable au corps pré
On l'obtient par l'action du brome sur l'hydrure de cumyle.

§ 1851. Un *hydrure de chlorocumyle*[3], ou chlorocumol,
Cl^2, dans lequel le chlore remplace l'oxygène de l'hydrure
myle, se produit par l'action du perchlorure de phosphore
dernier. Les deux corps réagissent vivement avec dévelop
de chaleur; le produit se compose d'oxychlorure de phosp

[1] Gerhardt et Cahours (1840), *loc. cit.*
[2] Gerhardt et Cahours (1840), *loc. cit.*
[3] Cahours (1843), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 34

orocumol. On sépare ces deux matières par la distillation, ueillant à part ce qui passe entre 250 et 260 degrés. Après lavé l'huile ainsi obtenue à l'eau et à la potasse diluée, on la et à la rectification.

te huile bout entre 255 et 260°; est plus dense que l'eau, et dissout pas. La potasse ne paraît pas l'attaquer, mais une so- alcoolique de sulfhydrate de potasse l'attaque en la transfor- en un corps visqueux, d'une odeur désagréable.

Dérivés sulfurés de l'hydrure de cumyle.

852. L'*hydrure de sulfocumyle*[1], ou sulfocumol, $C^{20}H^{12}S^2$, ent sous la forme d'une matière résinoïde, difficile à purifier, action du sulfhydrate d'ammoniaque sur une solution alcoo- d'hydrure de cumyle.

Dérivés sulfureux de l'hydrure de cumyle.

853. L'hydrure de cumyle se combine avec les bisulfites al- [2].

sulfite de cumyl-ammonium cristallise en aiguilles.

sulfite de cumyl-potassium cristallise par le refroidissement forme de paillettes brillantes, lorsqu'on chauffe l'hydrure de le (ou l'essence de cumin brute) avec une solution moyenne- concentrée de bisulfite de potasse. Cette combinaison ne se it pas dans l'eau sans altération, à moins que l'eau ne renferme lfite en dissolution.

sulfite de cumyl-sodium, $C^{20}H^{11}NaO^2$, $S^2O^4 + 4$ aq., cristallise guilles incolores et sans odeur; il jaunit à la longue par la rvation.

ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE.

Composition : $C^{40}H^{22}O^6 = C^{20}H^{11}O^3, C^{20}H^{11}O^3$.

854. Ce corps[3] se forme par la réaction du chlorure de cumyle cuminate de soude. On peut aussi l'obtenir par le cuminate ude et l'oxychlorure de phosphore.

[1] OLBS (1847), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXV, 459.
[2] TAGNINI (1852), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXV, 275.
[3] CHARDIT (1852), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVII, 304.

Le produit de la réaction du chlorure de cumyle et du cuminate de soude constitue une masse sirupeuse d'où l'on extrait l'acide cuminique anhydre au moyen de l'éther, en opérant comme dans la préparation du cuminate de benzoïle. Toutefois l'eau chaude n'enlève pas toujours tout le sel marin, et la solution éthérée, ordinairement laiteuse, ne s'éclaircit pas d'une manière complète; aussi dépose-t-elle, par l'évaporation, une certaine quantité de sel marin, dont on la débarrasse tout à fait en reprenant le produit par l'éther, filtrant et évaporant de nouveau.

Après l'expulsion de l'éther, l'acide cuminique anhydre se présente sous la forme d'une huile épaisse, incolore ou légèrement colorée, sans saveur, d'une odeur extrêmement faible, rappelant celle des éthers gras, et tout à fait de l'aspect du cuminate de benzoïle; il s'en distingue toutefois, en ce qu'il se concrète en partie à la longue. La matière huileuse se remplit peu à peu de petits rhombes très-brillants, semblables à ceux qu'on observe dans la cristallisation de l'acide benzoïque anhydre, et qui, au bout de vingt-quatre heures, lui donnent la consistance de l'huile d'olive figée.

Abandonné à l'air humide, l'acide cuminique anhydre se remplit de lames brillantes d'acide cuminique hydraté, et finit par se convertir entièrement en cet acide.

Lorsqu'on délaye dans l'ammoniaque l'acide cuminique anhydre et huileux, il se concrète peu à peu et se convertit entièrement en cuminamide.

§ 1855. *Acide acéto-cuminique anhydre*[1], acétate de cumyle ou cuminate de benzoïle, $C^{24}H^{14}O^{6} = C^{4}H^{3}O^{3}, C^{20}H^{11}O^{3}$. — Ce corps se produit par la réaction du chlorure d'acétyle et du cuminate de soude.

C'est une huile neutre plus pesante que l'eau, d'une agréable odeur de vin d'Espagne, dont les caractères sont sensiblement les mêmes que ceux de l'acétate de benzoïle. Les alcalis la transforment en benzoate et en cuminate.

Elle se décompose à la distillation comme l'acétate de benzoïle.

A l'état humide, elle s'acidifie promptement, et l'on voit alors s'y former de belles lames d'acide cuminique hydraté, en même temps qu'elle prend une odeur acétique.

[1] GERHARDT (1852), *loc. cit.*

Acide œnanthylo-cuminique anhydre[1], œnanthylate de cumyle ou minate d'œnanthyle, $C^{24}H^{24}O^{6} = C^{14}H^{13}O^{3}, C^{20}H^{11}O^{3}$. — Il s'ob- nt aisément par la réaction du chlorure de cumyle et de l'œnan- hate de potasse. C'est une huile plus pesante que l'eau, et e légère odeur de pommes; lorsqu'on la chauffe, elle émet une eur qui irrite la gorge.

§ 1856. *Acide benzo-cuminique anhydre*[2], cuminate de benzoïle, benzoate de cumyle, $C^{34}H^{16}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3}, C^{20}H^{11}O^{3}$. — On le pare en chauffant dans un ballon du cuminate de soude des- é (20 parties) avec du chlorure de benzoïle (15 parties). Au ent du contact, les deux corps s'échauffent considérablement, i bien que toute la masse se liquéfie; il paraît ainsi se produire ord une simple combinaison entre les deux corps. On la chauffe ite jusqu'à disparition de l'odeur du chlorure de benzoïle, et laisse refroidir. Le produit consiste en une masse sirupeuse, se, à peine colorée et sans odeur. On la chauffe légèrement e de l'eau pour dissoudre le sel marin; le cuminate de benzoïle e alors au fond du ballon sous la forme d'une huile épaisse on lave au carbonate de soude et à l'eau. Après avoir décanté rtie aqueuse, on agite l'huile avec de l'éther exempt d'alcool, décante la solution éthérée, et on la maintient à une douce cha- r dans une capsule, afin d'expulser l'éther et l'humidité.

Ainsi obtenu, le cuminate de benzoïle constitue une huile peu de, semblable à une huile grasse, à peine colorée et sans odeur. ne peut pas la distiller sans qu'elle se décompose; elle donne s une masse butyreuse acide, qui se condense dans le col de ornue. Toutefois elle paraît se volatiliser sans altération quand la chauffe dans un vase couvert; les vapeurs qu'elle dégage rs sont fort âcres. Elle est plus pesante que l'eau, et tombe au d de ce liquide sans s'y mélanger. Sa densité à 23 degrés est 1,115. Elle s'acidifie à la longue, quand on la conserve à l'état ide. Les alcalis la convertissent en un mélange de benzoate et cuminate.

Lorsqu'on délaye le cuminate de benzoïle dans l'ammoniaque, donne de la cuminamide, mais en même temps on obtient la benzamide ou du benzoate d'ammoniaque qu'on sépare aisé-

[1] Chiozza et Malerba (1854), *Communicat. particulière*.
[2] Gerhardt (1857), *loc. cit.*

ment de la cuminamide par l'ammoniaque bouillante, qui ne di sout cette dernière qu'en très-petite quantité.

Acide cuminique.

Composition : $C^{20}H^{12}O^4 = C^{20}H^{11}O^3, HO$.

§ 1857. Cet acide[1] se produit par l'oxydation de l'huile oxygé (hydrure de cumyle), qui se trouve dans l'essence de cumin.

Pour le préparer, on fait fondre de la potasse caustique, et y ajoute goutte à goutte de l'essence de cumin ou de l'hydru cumyle; chaque goutte, en rencontrant la potasse, rougit et b chit bientôt après en se concrétant et en dégageant de l'hydro La masse dissoute dans l'eau, et mélangée avec de l'acide nitr ou chlorhydrique, dépose des flocons abondants qu'on fait c talliser dans l'alcool.

L'acide cuminique cristallise en belles lames incolores, d saveur franchement acide, et d'une odeur faible rappelant celle punaises.

A l'état pur, il fond à quelques degrés au-dessus de 100°, et au-dessus de 250; lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, il se latilise en partie avec les vapeurs. Il se sublime aisément et altération en fort belles aiguilles; sa vapeur est acide et suffoca

Il est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillant dissout mieux. L'alcool et l'éther le dissolvent avec facilité.

A l'état pur, il se dissout dans l'acide sulfurique concentré le colorer.

Traité par l'acide nitrique fumant, il donne de l'acide nitro minique. Un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique le c vertit en acide binitrocuminique.

Soumis à la distillation sèche avec de la baryte ou de la ch caustique, l'acide cuminique se dédouble en acide carbonique en cumène :

$$\underset{\text{Ac. cumin.}}{C^{20}H^{12}O^4} = C^2O^4 + \underset{\text{Cumène.}}{C^{18}H^{12}}.$$

Le perchlorure de phosphore et l'acide cuminique réagisse une température qui ne dépasse pas 50 ou 60°, en produisant l'oxychlorure de phosphore, du chlorure de cumyle et de l'ac chlorhydrique :

[1] Gerhardt et Cahours (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 70.

$$C^{20}H^{12}O^4 + PCl^5 = PCl^3O^2 + C^{20}H^{11}ClO^2 + HCl.$$

Ac. cuminiq. Chlor. de cumyle.

L'acide cuminique n'éprouve aucune transformation dans l'économie animale; après avoir été ingéré, il se retrouve sans altéra-n dans les urines[1].

Dérivés métalliques de l'acide cuminique. Cuminates.

§ 1858. L'acide cuminique est monobasique. Les cuminates tres se représentent par la formule générale :

$$C^{20}H^{11}MO^4 = C^{20}H^{11}O^3, MO.$$

e cuminate d'ammoniaque se présente sous la forme de houppes ies qui ternissent à l'air. Soumis à l'action de la chaleur, il ne de la cuminamide et du cumonitrile, en perdant les éléments l'eau.

e cuminate de potasse est un sel déliquescent, qui ne s'obtient sous forme régulière.

Le cuminate de baryte, $C^{20}H^{11}BaO^4$, s'obtient en paillettes na-ies, d'une blancheur éclatante, en décomposant du carbonate baryte par une dissolution d'acide cuminique. Si l'on opère à d avec une dissolution concentrée, le sel se précipite immé-tement en traversant le filtre, et chaque cristal, au moment de aître, réfléchit la lumière d'une manière très-vive, en présentant tes les nuances du spectre.

Le cuminate de chaux cristallise en petites aiguilles assez solubles ns l'eau.

Le cuminate de cuivre est un précipité bleu clair, insoluble dans au.

Le cuminate de plomb est un précipité blanc, insoluble dans l'eau.

Le cuminate d'argent, $C^{20}H^{11}AgO^4$, s'obtient en ajoutant du ni-te d'argent à une solution de cuminate d'ammoniaque; c'est un écipité blanc, caillebotté, et qui noircit rapidement à la lumière. sel laisse, par la calcination, un résidu de carbure d'argent CAg^2, couleur jaune et mate. Par la distillation sèche, il donne de l'a-e carbonique, de l'acide cuminique et du cumène.

Dérivés éthyliques, phényliques... de l'acide cuminique.

1859. *Cuminate d'éthyle*[2], ou éther cuminique, $C^{24}H^{16}O^4 =$

[1] Bouman, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIV, 342.
[2] Gerhardt et Cahours (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 77.

$C^{20}H^{11}(C^4H^5)O^4$. — On obtient cet éther en saturant par du chlorhydrique sec une dissolution d'acide cuminique dans l'al absolu. Dès que le gaz n'est plus absorbé, on chauffe le liq au bain-marie pour en chasser l'éther, ainsi que l'alcool excé Ensuite on distille le résidu à feu nu, et, après avoir lavé le pro avec du carbonate de soude, on le rectifie sur du massicot.

C'est un liquide incolore, plus léger que l'eau, et d'une o fort agréable de pommes de reinette. Il bout à 240°; sa va s'enflamme facilement, et brûle avec une flamme bleuâtre. indice de réfraction est 1,504. La densité de sa vapeur a été tro égale à 6,65. Chauffé avec une dissolution aqueuse de potas se décompose en alcool et en cuminate.

Cuminate de phényle [1], $C^{32}H^{16}O^4 = C^{20}H^{11}(C^{12}H^5)O^4$. — On l'ob en faisant agir le chlorure de cumyle sur le phénate de pot cette réaction est fort énergique, et produit un corps semblab benzoate de phényle.

Dérivés nitriques de l'acide cuminique.

§ 1860. *Acide nitrocuminique* [2], $C^{20}H^{11}(NO^4)O^4$ — L'acide c nique se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide nit fumant; si l'on porte la liqueur à l'ébullition, il se dégage de peurs rutilantes. On fait bouillir le mélange pendant quelque nutes, et on le traite par l'eau. Celle-ci sépare une huile jaun sante, qui ne tarde pas à se concréter. On broie ce produit, lave à l'eau distillée, et on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide nitrocuminique se présente sous la forme d'écailles blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau, se dissolvant au contrai cilement dans l'alcool et l'éther.

Il se dissout fort bien dans l'ammoniaque, la potasse soude, en donnant des sels cristallisables.

Le *sel d'argent*, $C^{20}H^{10}Ag(NO^4)O^4$, est un précipité blanc, inso dans l'eau.

§ 1861. *Acide binitrocuminique* [3], $C^{20}H^{10}(NO^4)^2O^4$. — Lorsq projette l'acide cuminique fondu, par petits fragments, dan

[1] Williamson (1854), *Proceed. of the Roy. Society*, VII, 20.

[2] Gerhardt et Cahours (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.* [3] I, 73. — Cf *ibid.*, XXV, 36.

[3] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXV, 37.

lange légèrement chauffé d'acide nitrique fumant et d'acide sul-
ique concentré, on le voit peu à peu disparaître sans dégage-
nt gazeux et sans réaction violente. La liqueur étant portée à
ullition, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et il arrive
ntôt un moment où elle se trouble en déposant des paillettes
lantes; la réaction est alors achevée. On lave le dépôt, et on
it cristalliser dans l'alcool bouillant.

'acide binitrocuminique cristallise dans ce liquide en lames
es de beaucoup d'éclat. L'éther le dissout aussi très-bien.

'acide nitrique fumant, même par une ébullition prolongée, ne
it exercer aucune action sur lui.

aité par l'ammoniaque caustique, ou par des lessives de soude
e potasse concentrées, il ne se dissout ni à froid ni à chaud,
paraît susceptible ni de s'y combiner, ni d'éprouver de leur
aucune altération.

Chlorure de cumyle.

Composition : $C^{20}H^{11}O^2$, Cl.

1862. Le chlorure de cumyle[1] se produit par la réaction de
e cuminique et du perchlorure de phosphore. Ces deux corps
issent à une température qui ne dépasse pas 50 ou 60°; de l'a-
chlorhydrique se dégage en abondance, et, si l'on distille le
nge, on recueille un mélange d'oxychlorure de phosphore et
chlorure de cumyle. On purifie ce dernier en recevant à part
portions qui distillent entre 250° et 260.

e chlorure de cumyle est un liquide incolore, très-mobile,
e densité de 1,070 à 15°. Il bout entre 256 et 258°.

xposé au contact de l'air humide, il se décompose en acide
rhydrique et en acide cuminique; cette transformation est
coup plus rapide lorsqu'on fait bouillir le chlorure de cu-
e avec une lessive de potasse.

Il s'échauffe considérablement par son contact avec l'alcool
centré, en donnant de l'acide chlorhydrique et du cuminate d'é-
le.

Traité par le gaz ammoniac sec ou par le carbonate d'ammo-
que, il produit de la cuminamide. Il s'échauffe également avec
niline en se transformant en cuminanilide (phényl-cuminamide).

[1] Cahours (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 347.

AZOTURE DE CUMYLE OU CUMINAMIDE.

Composition : $C^{20}H^{13}NO^2 = N(C^{20}H^{11}O^2)H^2$.

§ 1863. On obtient ce corps en décomposant le cuminate d'ammoniaque par la chaleur :

$$C^{20}H^{11}(NH^4)O^4 = 2\,HO + C^{20}H^{13}NO^2.$$

M. Field[1] enferme le cuminate d'ammoniaque dans un tube de verre qu'il scelle à la lampe, pour le chaufffer ensuite dans un bain d'huile à une température voisine du point d'ébullition de l'huile. La masse fondue est insoluble à froid dans l'eau et l'ammoniaque. On la fait dissoudre dans l'eau bouillante, additionnée d'un peu d'ammoniaque pour enlever un mélange d'acide cuminique. Les cristaux obtenus par le refroidissement sont encore une fois dissous dans l'ammoniaque étendue et bouillante.

On peut aussi obtenir la cuminamide en maintenant le cuminate d'ammoniaque pendant longtemps à l'état semi-fluide, dans une cornue.

L'acide cuminique anhydre chauffé avec de l'ammoniaque liquide se transforme également en cuminamide.

Enfin l'ammoniaque transforme le chlorure de cumyle en cuminamide. Il suffit, pour cela, de chauffer légèrement le carbonate d'ammoniaque du commerce avec ce chlorure ; on lave le produit à l'eau froide, qui enlève l'excès de carbonate et le sel ammoniac.

La cuminamide cristallise, comme la benzamide, sous deux formes, suivant l'état du liquide où elle se dépose ; par une cristallisation brusque dans une solution concentrée, elle s'obtient en tables douées de beaucoup d'éclat ; une solution diluée la dépose en longues aiguilles opaques.

Elle est fort peu soluble dans l'eau froide ; elle se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Elle résiste avec énergie à l'action des alcalis concentrés ; elle y cristallise, au bout de quelque temps, en larges tables, et c'est à peine si on parvient à la transformer en acide cuminique et en ammoniaque, par une ébullition prolongée avec un acide ou un alcali.

§ 1864. *Phényl-cuminamide*[2], cuminanilide, ou azoture de phé-

[1] FIELD (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXV, 45.
[2] CAHOURS (1849), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 349.

e, de cumyle et d'hydrogène, $C^{32}H^{17}NO^2 = C^{20}H^{12}(C^{12}H^5)NO^2 = C^{20}H^5)(C^{20}H^{11}O^2)H$. — Le chlorure de cumyle s'échauffe forte-nt par son contact avec l'aniline; il se produit un composé qui, ifié par des lavages avec une eau alcaline, et par une ou deux tallisations dans l'alcool, où il est peu soluble, se présente sous orme de longues aiguilles satinées, analogues, par l'aspect, à ide benzoïque.

SÉRIE CYMÉNIQUE.

1865. Le pivot de cette série est un acide, $C^{20}H^{14}O^4$, qui n'a pas re été obtenu, mais dont on connaît l'hydrocarbure (cymène) espondant à la benzine.

ous subdiviserons la série cyménique en trois groupes :

Groupe thymylique,
Groupe térébique,
Groupe camphorique.

e groupe thymylique est l'homologue des groupes phénique 1336), toluénique (§ 1810) et cuménique (§ 1834); les deux es groupes n'ont pas encore leurs semblables.

I.

GROUPE THYMYLIQUE.

1866. Les composés appartenant à ce groupe ont pour radical *hymyle* $C^{20}H^{13}$, homologue du phényle, du toluényle et du cu-yle.

es principaux termes sont :

Cymène ou hydr. de thymyle. $C^{20}H^{14} = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{13} \\ H \end{matrix}\right\}$

Hydrate de thymyle. . . . $C^{20}H^{14}O^2 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{13}.O \\ HO \end{matrix}\right\}$

Acide thymyl-sulfureux, ou sulfocyménique. . . . . $C^{20}H^{14}S^2O^6 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{13}.O \\ HO \end{matrix}\right\} S^2O^4$,

Acide thymyl-sulfurique. . $C^{20}H^{14}S^2O^8 = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{13}.O \\ HO \end{matrix}\right\} S^2O^6$.

Les composés thymyliques se rattachent directement aux com sés du groupe camphorique : sous l'influence des agents de dé dratation, le camphre perd les éléments de l'eau et se convert cymène ou hydrure de thymyle. Les composés thymylique lient aussi à la série toluique par l'acide toluique auquel le mène donne naissance sous l'influence de l'acide nitrique.

Cymène ou hydrure de thymyle.

Syn. : camphogène.

Composition : $C^{20}H^{14} = C^{20}H^{13},H$.

§ 1867. Cette substance [1] est contenue dans l'essence de cu (*Cuminum Cyminum*) à l'état de mélange avec l'hydrure de myle (Gerhardt et Cahours). Elle se produit aussi par l'actio l'acide phosphorique anhydre (Dumas) ou du chlorure de (Gerhardt) sur le camphre des laurinées :

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{20}H^{16}O^{2}} = 2\,HO + \underset{\text{Cymène.}}{C^{20}H^{14}}$$

Le cymène ne peut pas être séparé de l'hydrure de cumyle une distillation fractionnée de l'essence de cumin. Bien qu'il beaucoup plus volatil que l'hydrure de cumyle, il en entraîne jours une certaine quantité, de sorte que, pour l'isoler, il rectifier sur de la potasse en fusion les premières portions distillation de l'essence de cumin. La potasse retient alors l'hydrure du cumyle à l'état de cuminate, et le cymène passe faitement pur.

Un autre procédé de séparation, préférable au précédent, c siste à agiter à plusieurs reprises l'essence de cumin avec une tion de bisulfite de soude ou de potasse ; celle-ci dissout l'hyd de cumyle et se combine avec lui (§ 1853).

Pour préparer le cymène par le camphre, on n'a qu'à dist ce dernier avec de l'acide phosphorique anhydre, ou, ce qui plus avantageux, avec du chlorure de zinc fondu. Le camphre aisément attaqué par ce sel : on en place quelques morceaux d une cornue tubulée assez spacieuse, et on la chauffe jusqu'à ce la masse devienne pâteuse ; puis on y ajoute le camphre par

[1] Gerhardt et Cahours, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 102, 372. — Gerhardt *Revue scientif.*, XIV, 183. — En décomposant l'essence de térébenthine par l'a carbonique, M. Deville a obtenu une huile présentant la même composition que le mène. Voy. § 1875.

ns; le mélange se boursoufle légèrement en noircissant; liquide encore fort chargé de camphre, mais on peut isser par une nouvelle rectification sur du chlorure de ration marche d'ailleurs très-régulièrement, et donne le produit; elle n'exige l'emploi que d'une quantité de : zinc comparativement faible.

ne se présente sous la forme d'un liquide incolore, ré- tement la lumière, et d'une odeur citronnée fort agréa- sité, à l'état liquide, est de 0,861 à 14°. Il bout à 175° ière constante; la densité de sa vapeur a été trouvée 9—4,70. Il ne s'altère pas au contact de l'air. Il est in- is l'eau, et se dissout avec facilité dans l'alcool, l'éther et ssentielles. (Le cymène qu'on obtient par la métamor- mphre ne présente pas l'odeur citronnée du cymène na- on peut communiquer à ce dernier la même odeur qu'au :tice, en le traitant à chaud par l'acide sulfurique con- ı l'en séparant de nouveau par l'addition de l'eau.)

ulfurique concentré ne l'attaque pas à froid; l'acide fumant le dissout en produisant de l'acide thymyl-sulfu- de nitrique de concentration moyenne ne l'attaque pas ais, quand on chauffe le mélange, il développe des va- ıntes, et le cymène finit par se transformer en acide tolui- rotoluique. L'attaque est très-vive par l'acide nitrique ais alors il se produit en même temps une résine jaune. sse caustique, sous quelque forme qu'on l'emploie, est sur le cymène; le chlore et le brome l'attaquent déjà produisant un corps chloré ou bromé qui se décom- distillation. Enfin le cymène est vivement attaqué par : d'acide sulfurique et de bichromate de potasse; il dis- ile sur laquelle la potasse caustique est sans action.

Hydrate de thymyle.

Syn. : thymol, partie oxygénée de l'essence de thym.

osition : $C^{20}H^{14}O^2 = C^{20}H^{13}O,HO$.

Cette substance[1] paraît constituer la partie oxygénée de

[1] nn. de Chim. et de Phys., [3] XX, 174. — Lallemand, Compt. rend. XXVII, 498

l'essence de thym (*Thymus vulgaris*, L.) et de l'essence de
nard[1] (*Monarda punctata*).

Suivant M. Doveri, l'essence de thym brute est de co
rouge-brun : au bout d'un certain temps, elle dépose une ma
camphrée sur les parois des flacons qui la renferment. Recti
elle se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre, d'une de
de 0,905. Elle rougit légèrement le tournesol. Elle bout à en
150°, mais le point d'ébullition s'élève rapidement à 175 ou
température à laquelle il passe beaucoup de liquide; puis le
d'ébullition monte encore jusqu'à 230 et 235°. On voit, d'
cela, que l'essence de thym est un mélange d'au moins deux h

Suivant M. Lallemand, elle se compose d'un hydrocarb
thymène ayant la même composition que l'essence de térébe
(§ 1900), et d'une huile oxygénée et cristallisable, le *th*
C'est cette dernière substance que je considère comme un
homologue de l'hydrate de phényle.

Le thymol entre pour la moitié environ dans la compositi
l'essence de thym; il se dépose quelquefois au sein de cette es
sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques, modifiés s
arêtes latérales obtuses. Il a une odeur douce de thym, un
veur très-piquante et poivrée; il entre en fusion à 44°, et di
sans altération à 230°. Il peut rester très-longtemps liquide,
on détermine de nouveau sa solidification en y projetant que
fragments de cristaux. Il est très-soluble dans l'alcool et l'é
très-peu soluble dans l'eau, qui d'ailleurs ne le précipite pas
solution alcoolique. Il ne possède pas de pouvoir rotatoire.

Les propriétés précédentes sont sensiblement les mêmes que c
que M. Arppe assigne à la partie concrète de l'essence de mon
(*horse-mint* des Anglais). Suivant ce chimiste, les cristaux
posés dans cette essence ont l'odeur du thym, et se prése
sous la forme de tables rhomboïdales de 97° 30'; ils fond
48°, et se solidifient de nouveau à 38°; leur point d'ébullition
situé vers 220°; ils sont fort solubles dans l'alcool et l'éther.

M. Arppe a trouvé dans les cristaux d'essence de monarde
proportions de carbone et d'hydrogène qui s'accordent avec la
mule $C^{20}H^{14}O^{2}$. Les résultats analytiques de M. Lallemand n'
pas été publiés. M. Doveri, qui ne connaissait pas le thymol

[1] ARPPE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVIII, 42.

lide, a analysé la partie de l'essence de thym bouillant à 230°; cette partie avait une densité de vapeur égale à 5,511—5,546.

	Doveri.				Arppe.		Calcul.
Carbone. . .	79,7	78,7	78,7	78,8	79,77	80,00	80,00
Hydrogène. .	10,0	10,3	10,2	9,9	9,25	9,52	9,33
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	»	10,67
							100,00

Le thymol est neutre au papier de tournesol; il se dissout néanmoins dans la soude et dans la potasse caustiques. Il se dissout à une température peu élevée dans l'acide sulfurique concentré, en donnant de l'acide thymyl-sulfurique.

L'acide nitrique versé sur lui détermine une réaction très-vive, et le résinifie.

Suivant M. Doveri, l'acide phosphorique anhydre finit par le convertir en un hydrocarbure bouillant vers 180° (analyse : carbone 89,2; hydrogène 10,0. Peut-être $C^{20}H^{12}$).

Le chlore l'attaque vivement.

Dérivés par oxydation de l'hydrate de thymyle.

§ 1868ᵉ. D'après des expériences récentes de M. Lallemand [1], le thymol est susceptible, sous l'influence des oxydants, tels que l'acide chromique ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, de donner naissance à une substance homologue de la quinone (§ 1460).

Le *thymoïle*, c'est ainsi que ce produit a été appelé, renferme $C^{20}H^{16}O^{4}$. Il se prépare avec une solution de thymol dans un excès d'acide sulfurique; cette solution, étendue de cinq à six fois son volume d'eau, est introduite dans une cornue et mélangée avec un excès de peroxyde de manganèse. La masse s'échauffe beaucoup, et la distillation commence; en l'activant de quelques charbons, on voit passer dans le récipient un liquide aqueux mêlé à des gouttelettes huileuses d'un jaune orangé qui ne tardent pas à se solidifier. (La partie aqueuse renferme de l'acide formique; il reste dans la cornue une résine brunâtre qui se dissout dans l'eau en la colorant en rouge.) On fait cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther le produit condensé dans le récipient.

On obtient ainsi des lames quadrangulaires d'un jaune orangé,

[1] LALLEMAND, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 1022.

très-brillantes, d'une odeur aromatique très-forte qui rappelle un peu celle de l'iode. Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'eau, un peu solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'éther, qui toutefois les altère par un contact prolongé. Ils entrent en fusion à 48°, en formant un liquide jaune foncé, et émettent à 100° d'abondantes vapeurs; mais, quand on essaye de les distiller, la température s'élève rapidement jusqu'à 235°, et, en même temps qu'une grande partie se sublime, une autre portion se décompose en laissant un résidu huileux, rouge foncé, qui se concrète en prenant une belle teinte violette avec des reflets irisés.

L'acide nitrique fumant et l'acide sulfurique dissolvent le thymoïle à froid, en grande quantité; l'eau l'en sépare inaltéré; avec le temps ou à une température plus élevée, les mêmes acides transforment le thymoïle en de nouveaux produits. L'action du chlore est très-lente et n'a lieu que sous l'influence de la chaleur, en donnant des corps dérivés par substitution. L'ammoniaque dissout peu à peu le thymoïle, en prenant une teinte rouge-noirâtre; les alcalis fixes agissent de même.

Les agents réducteurs se comportent avec le thymoïle comme avec la quinone, en y fixant de l'hydrogène et en donnant naissance au corps suivant.

Le *thymoïlol*, $C^{24}H^{18}O^{4}$, se produit par l'action prolongée de l'acide sulfureux sur le thymoïle. Il cristallise, par refroidissement, dans l'alcool étendu, en petits prismes incolores, un peu solubles dans l'eau chaude, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Les agents d'oxydation, le perchlorure de fer, l'acide nitrique étendu, l'eau chlorée, enlèvent de l'hydrogène au thymoïlol et le transforment en thymoïle.

Une *combinaison de thymoïlol et de thymoïle*, $C^{24}H^{18}O^{4},C^{24}H^{16}O^{4}$, s'obtient en mélangeant des poids égaux des deux substances dissoutes dans l'alcool bouillant : le mélange devient instantanément d'un rouge foncé et, par le refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux prismatiques d'une teinte violette par transmission et offrant par réflexion des reflets bronzés, métalliques, semblables à ceux qu'on observe sur les élytres de beaucoup de coléoptères. L'acide formique étendu qui distille en assez forte proportion dans la préparation du thymoïle, agit aussi sur lui comme corps réducteur, et le transforme en thymoïlol, en partie combiné avec le thymoïle. La même combinaison se produit dans la première phase

de la réaction du thymoïle et de l'acide sulfureux, ainsi que du thymoïlol et des agents d'oxydation.

Les analyses des composés précédents n'ont pas encore été publiées. On se rend compte difficilement de la manière dont ils peuvent se produire par l'oxydation de l'hydrate de thymyle, dont la molécule ne renferme que C^{20}.

Dérivés chlorés de l'hydrate de thymyle.

§ 1869. Lorsqu'on fait agir du chlore sur le thymol, à la lumière diffuse, il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient un liquide visqueux, jaunâtre, d'une odeur camphrée très-tenace. Suivant M. Lallemand, ce produit renferme $C^{20}H^{8}Cl^{6}O^{2}$.

Appendice à l'hydrate de thymyle.

§ 1870. *Essence de carvi*[1]. — L'essence qu'on extrait de la graine de carvi est un mélange de deux substances ; l'une, le *carvène*, isomère de l'essence de térébenthine (§ 1886), l'autre, le *carvol*, isomère de l'hydrate de thymyle.

La densité de l'essence de carvi est de 0,938. Son point d'ébullition n'est pas fixe; elle commence à bouillir vers 190°, mais ce point s'élève peu à peu jusqu'à 245°.

On arrive, par de nombreuses distillations fractionnées, à effectuer la séparation des deux substances qui composent l'essence ; cependant l'emploi des moyens chimiques est plus avantageux lorsqu'il s'agit d'en extraire le carvol ou principe oxygéné.

M. Varrentrapp isole ce dernier en l'extrayant de la combinaison cristallisée qu'il produit avec l'hydrogène sulfuré. Cette combinaison se détruit lorsqu'on la met en digestion avec une solution alcoolique de potasse : l'eau ajoutée au mélange en sépare alors une huile qu'on rectifie après l'avoir séchée sur le chlorure de calcium.

Cette huile présente un point d'ébullition supérieur à 250° (Varrentrapp; suivant M. Voelckel, elle bout entre 225° et 228°, mais ce point s'élève peu à peu par l'effet d'une altération partielle de la matière sous l'influence de la chaleur). Sa densité est de 0,953, à 15°.

[1] VOELCKEL, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXV, 308; LXXXV, 246. — SCHWEIZER, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIV, 257; et traduction, *Revue scientif.*, VIII, 185. — VARRENTRAPP, *Handwortb. der Chemie, de Liebig, Poggendorff et Wochler*, IV, 686.

Composition : $C^{20}H^{14}O^{2}$.

	Varrentrapp.	Voelckel.			Calcul.
Carbone. . . .	79,80	80,04	80,17	80,22	80,00
Hydrogène . . .	9,31	9,45	9,54	9,38	9,33
Oxygène. . . .	»	»	»	»	10,67
					100,00

Le carvol est vivement attaqué et résinifié par l'acide sulfuri et l'acide nitrique concentrés.

Il se combine avec l'acide sulfhydrique et avec l'acide ch hydrique.

Le *sulfhydrate de carvol*, 2 $C^{20}H^{14}O^{2}$, 2 HS, s'obtient de la ma suivante : on mélange la portion la moins volatile de l'essence carvi (la partie bouillant au-dessus de 190°) avec un volume d'alcool récemment saturé d'ammoniaque et d'acide sulfhydri le mélange s'échauffe, se trouble, et se prend en une bouillie c posée de cristaux jaunâtres. On lave rapidement les cristaux av l'alcool froid, et on les fait dissoudre dans l'alcool bouillant.

Par le refroidissement lent de la solution, le sulfhydrate de vol se dépose en longues aiguilles d'un éclat satiné et fusible. cristaux se volatilisent en grande partie sans s'altérer, si on chauffe avec précaution.

Le *sulfhydrate de sulfocarvol*, 2 $C^{20}H^{14}S^{2}$, 2 HS, représente la c binaison précédente, dans laquelle l'oxygène du carvol est r placé par son équivalent de soufre. Il se produit lorsqu'on fait pa pendant longtemps un courant d'hydrogène sulfuré dans le sul drate de carvol, dissous ou en supension dans l'alcool; il se sé alors, au bout de quelque temps, une huile épaisse, de la co tance de la térébenthine. Ce produit est soluble dans l'éther, et précipité de cette solution par l'alcool, sous la forme de floc blancs, qui se présentent après la dessiccation sous la forme d' matière cassante, aisée à réduire en poudre.

La solution éthérée du sulfhydrate de sulfocarvol précipite blanc la solution éthérée du bichlorure de mercure; mais le p cipité n'offre pas une composition constante. Il en est de même précipité qu'elle occasionne dans une solution alcoolique de l chlorure de platine.

Le *chlorhydrate de carvol*, $C^{20}H^{14}O^{2}$,HCl, est une huile qu' obtient en faisant passer dans le carvol pur d'abord du gaz chl hydrique, puis un courant d'air.

.'acide cyanhydrique est également absorbé en proportion no-
e par le carvol ; mais un courant d'air chasse de nouveau cet
le.

1871. M. Schweizer désigne sous le nom de *carvacrol* une
le produite par le traitement de l'essence de carvi avec la potasse
l'acide phosphorique vitrifié. Je crois que ce n'est qu'une modi-
tion isomère du carvol.

Quand on mélange l'essence de carvi avec l'hydrate de potasse
poudre, elle brunit, et l'on n'obtient alors à la distillation que
carvène pur. Dès que le résidu dans la cornue s'épaissit, on con-
e de distiller avec de l'eau ; on dissout le résidu dans l'eau, et
le précipite par de l'acide sulfurique ; le carvacrol se sépare,
i mélangé avec une matière résineuse. On le purifie par une
velle rectification.

L'acide phosphorique vitrifié détermine la même transformation
carvol ; M. Schweizer préfère même cet agent à la potasse.

On obtient aussi du carvacrol en traitant l'essence de carvi par
de. Cette essence dissout beaucoup d'iode en s'échauffant ;
'on distille la solution, en cohobant plusieurs fois, tant que la
ière dégage de l'acide iodhydrique, et qu'on lave le produit
illé avec de la potasse caustique, on obtient un produit huileux
i se comporte comme un mélange de carvacrol et de carvène.

Enfin on trouve encore le carvacrol (*camphocréosote*) parmi
produits de l'action de l'iode[1] sur le camphre des laurinées ;
action est probablement celle-ci :

$$\underset{\text{Camphre.}}{C^{20}H^{16}O^2} + I^2 = 2\,HI + \underset{\text{Carvacrol.}}{C^{20}H^{14}O^2}.$$

A l'état de pureté, le carvacrol est peu fluide, comme l'huile
ive, et incolore ; il est plus léger que l'eau, et s'y dissout en
e quantité. Son odeur est désagréable, sa saveur est âcre et fort
istante.

Il bout à 232° ; ses vapeurs irritent les organes de la respiration,
rûle avec une flamme claire très-fuligineuse.

[1] SCHWEIZER, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVI, 118.

Composition[1] : $C^{20}H^{14}O^{2}$.

	Schweizer.		Calcul.
	a	*b*	
Carbone. . .	80,34	80,72	80,00
Hydrogène.	9,61	9,66	9,33
Oxygène. . .	»	»	10,67
			100,00

Le carvacrol absorbe le gaz ammoniac, mais celui-ci s'en d en grande partie par la chaleur.

L'acide nitrique l'attaque vivement en le résinifiant. Mé avec l'hydrate de potasse, le carvacrol brunit immédiateme s'échauffant; le mélange s'épaissit et se résinifie en partie s favorise la réaction par l'application de la chaleur.

A froid, le potassium n'agit que fort lentement sur le carva mais, lorsqu'on chauffe, la décomposition s'effectue vivement dégagement d'hydrogène. La masse s'épaissit de plus en plus, nit et durcit complétement par le refroidissement; l'eau en s de nouveau le carvacrol mélangé d'un peu de résine.

Acide thymyl-sulfureux.

Syn. : acide sulfocyménique ou sulfocamphique.

Composition : $C^{20}H^{14}S^{2}O^{6} = C^{20}H^{13}O, HO, S^{2}O^{4}$.

§ 1872. Cet acide se produit lorsqu'on dissout le cymène l'acide sulfurique fumant. Cet hydrocarbure s'y dissout aise déjà à la température ordinaire; si l'on évite l'échauffement, se dégage pas de gaz sulfureux, et l'on obtient un liquide brun. On l'étend d'eau, et on le sature à chaud par du carb de baryte ou de plomb.

On peut isoler l'acide thymyl-sulfureux en décomposan sel de plomb par l'hydrogène sulfuré et en évaporant la dissol dans le vide.

Il se présente sous la forme de petits cristaux déliquescents Le *sel de baryte*[2], $C^{20}H^{13}BaS^{2}O^{6} + 4$ aq., se dépose, par la

[1] M. Schweizer adopte les rapports $C^{40}H^{28}O^{3}$. — L'analyse *a* se rapporte a duit préparé par l'hydrate de potasse, l'analyse *b* à un produit obtenu avec phosphorique vitrifié. L'excès de carbone et d'hydrogène sur les quantités exigé calcul provient probablement d'un faible mélange de carvène.

[2] Gerhardt et Cahours (1840), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 106. — Del *ibid.*, I, 368.

:ration, en paillettes nacrées d'un grand éclat. Il cristallise : une grande facilité, et se dissout fort bien dans l'eau, l'alcool éther; sa saveur est amère, avec un arrière-goût douceâtre et séabond. Il renferme 4 at. d'eau de cristallisation, qui se dégat à 100°.

a solution peut être portée à l'ébullition sans se décomposer. : n'occasionne pas de précipités dans les solutions d'acétate de ab, de bichlorure de mercure, de nitrate d'argent, etc.

M. Cahours et Gerhardt ont une fois obtenu, dans une cirtance indéterminée, un sel de baryte paraissant renfermer $^{20}BaS^2O^6$, et correspondant à un acide contenant 2 atomes de ine = 2 $C^{20}H^{14}$, S^2O^6. Ce sel se présentait sous la forme d'une e confuse, sans apparence régulière et infiniment plus so- dans l'eau et l'alcool que le sel précédent. Il contenait 15,5 . de baryum (le sel précédent, desséché, renferme 24,3 p. c. aryum).

sel de plomb, $C^{20}H^{13}PbS^2O^6$ + 4 aq., se présente sous la e de paillettes nacrées, qui perdent, à 120°, 10,3 p. c. = 4 es d'eau de cristallisation.

ACIDE THYMYL-SULFURIQUE.

Syn. : acide sulfothymique.

Composition : $C^{20}H^{14}S^2O^8 = C^{20}H^{13}O, HO, S^2O^6$.

1873. Cet acide[1] se produit par l'action de l'acide sulfurique entré sur le thymol, c'est-à-dire sur la partie oxygénée de ence de thym. A chaud, le thymol se dissout dans cet acide, et ueur se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, soluble dans l'eau.

a solution de l'acide thymyl-sulfurique, étant saturée par du onate de plomb ou de baryte, donne, par l'évaporation, des tes salines qui cristallisent dans l'alcool absolu. A l'aide de l'un es deux sels, on obtient aisément d'autres thymyl-sulfates.

Ces sels renferment $C^{20}H^{13}MO^2$, S^2O^6.

[1] LALLEMAND (1853), *loc. cit.*

II.

GROUPE TÉRÉBIQUE.

§ 1874. Nous comprenons sous ce titre l'essence de térébenthine $C^{20}H^{16}$, ses nombreux isomères, et ses dérivés. Ces substances se rattachent au groupe camphorique par la métamorphose du borméol (camphre de Bornéo solide) que les agents de déshydratation transforment en un hydrocarbure, isomère de l'essence de térébenthine; elles se relient également à la série toluique par la toluidine (§ 1820), qui est un des produits d'oxydation de cette essence.

Essence de térébenthine et isomères.

Composition : $C^{20}H^{16}$.

§ 1875. Ce corps[1], déjà décrit par Marcus Græcus au huitième siècle, s'obtient en distillant, seule ou avec de l'eau, la térébenthine (§ 1877), c'est-à-dire le mélange de résine et d'huile essentielle qu'exsudent les arbres de la famille des conifères; le résidu privé d'huile essentielle constitue la colophane. L'essence française s'extrait du *Pinus maritima* dans les Landes, au Mans et en Sologne; l'essence anglaise (*camphene spirit*) est originaire des États-Unis du Sud et vient du *Pinus australis*.

Telle qu'on la rencontre dans le commerce, l'essence contient plus ou moins de résine formée par l'action de l'air, et nécessite de nouvelles rectifications; souvent elle renferme aussi de l'acide formique.

Rectifiée, elle est incolore, très-fluide, d'une odeur très-forte, d'une densité d'environ 0,86 à l'état liquide, et de 4,76 (4 volumes) à l'état de vapeur; elle bout à 160°, et se dissout fort bien dans l'alcool et dans l'éther. Elle dévie le plan de polarisation de la lumière.

L'essence de térebenthine du commerce est légèrement mo-

[1] Voy. sur l'essence de terebenthine et sur les hydrocarbures isomères :
Blanchet et Sell, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, VI, 260. — Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.*, L, 230. — Soubeiran et Capitaine, *Journ. de Pharm.*, janv. 1840, p. 1. — Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXXV, 37. — Berthelot, *ibid.*, (3) XXXVII, 233, XC, 5, et *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXV, 735.

; ses propriétés physiques, et surtout dans son pouvoir
ces modifications sont dues soit à l'action des matières,
elle se trouve associée dans la térébenthine, soit à l'ac-
: subit de la part de la chaleur dans la distillation de ce
.x.

veut se procurer de l'essence non modifiée, il faut sa-
:ides contenus dans la térébenthine, et la distiller ensuite
le. Suivant M. Berthelot, l'essence qu'on obtient en dis-
térébenthine française dans le vide, au bain-marie, est un
nique. Sa densité est de 0,864 à 15°; son point d'ébul-
situé entre 159 et 163°. Son pouvoir rotatoire molécu-
gal à — 36°,5 vers la gauche. (Si l'on continue la dis-
: l'essence au bain d'huile à 150 et 180°, il distille un
uileux dont les dernières portions contiennent jusqu'à
d'oxygène.) L'essence anglaise, obtenue par le même
:st remarquable en ce qu'elle dévie le plan de polarisation
ite.

:e française du commerce paraît renfermer à la fois des
lévogyres et des carbures dextrogyres. Les premiers en
t la partie principale, et bouillent vers 160°; c'est à eux
portent les propriétés connues de l'essence. Les seconds
peu abondants et ne se volatilisent que vers 250°.

:e humide renferme souvent une matière cristalline,
HO + 2 aq. (*hydrate*, § 1902), qu'on peut produire à
n abandonnant pendant quelque temps à lui-même un
ge d'essence de térébenthine, d'acide nitrique et d'alcool.
tact de l'air, l'essence se résinifie peu à peu, devient vis-
t se transforme en une résine acide (§ 1915); il se pro-
, dans ces circonstances, de l'acide formique [a]. L'essence
souvent rendue acide par la présence de ce corps.

ient l'acide formique d'une manière directe en distillant
rs reprises l'essence avec un mélange de chromate de
d'acide sulfurique; il se forme aussi, en même temps
de résinoïde (*acide térétinique*), quand on chauffe légère-

oir rotatoire de l'essence de térébenthine n'est pas modifié par une ébullition
ous la pression ordinaire dans une atmosphère d'acide carbonique.

:, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLI, 294. — LAURENT, *Revue scientifique*,

ment l'essence de térébenthine avec du massicot. (Voy. *Dérivés par oxydation*, § 1911.)

L'essence de térébenthine dissout le soufre (la moitié de son poids) et le phosphore. Elle dissout également le caoutchouc; cette propriété s'accroît si on la distille d'abord à plusieurs reprises à feu nu ou sur de la brique. (Elle éprouve, dans ces circonstances, une modification physique qui en fait diminuer le pouvoir rotatoire, Bouchardat[1].)

En soumettant l'essence de térébenthine à un mode particulier de décomposition par la chaleur, MM. Gay-Lussac et Larivière[2] sont parvenus à la transformer en plusieurs autres huiles dont quelques-unes sont plus volatiles que l'essence même et d'autres moins volatiles. Ces chimistes n'ont pas publié le procédé à l'aide duquel ils ont opéré ces transformations.

Suivant M. Sobrero, l'essence humide absorbe rapidement le gaz oxygène sous l'influence de la lumière, en donnant un corps cristallisé $C^{20}H^{16}O^{2}$, 2 HO (§ 1912).

Le chlore agit vivement sur l'essence, en développant beaucoup de chaleur, qui peut occasionner l'inflammation de la matière; quand l'action est lente, on obtient un dérivé chloré de l'essence (§ 1910).

Lorsqu'on distille l'essence de térébenthine avec du chlorure de chaux et de l'eau, il se manifeste une réaction très-tumultueuse : de l'acide carbonique se dégage en abondance, et l'on recueille à la distillation du chloroforme[3].

Le brome agit sur l'essence, en dégageant de l'acide bromhydrique et en produisant un dérivé quadribromé (§ 1911).

Un excès d'essence maintenue froide dissout l'iode en se colorant en vert foncé. A chaud, et sous l'influence d'un excès d'iode, il se dégage de l'acide iodhydrique, en même temps qu'il distille un liquide noirâtre et visqueux que la potasse décolore.

La quantité d'acide chlorhydrique absorbée par l'essence de térébenthine varie suivant les conditions dans lesquelles s'opère cette absorption. Plus elle est ralentie, plus l'essence absorbe d'acide. Opère-t-on avec l'essence et le gaz directement, c'est un mono-

[1] Bouchardat, *Compt. rend. de l'Acad.*, XX, 1836.

[2] Gay-Lussac et Larivière, *Compt. rend. de l'Acad.*, XII, 125.

[3] Chautard, *Journ. de Pharm.*, [3] XXI, 88, et *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIII, 671.

ıydrate (*camphre artificiel*, § 1905) qui se produit; la sa-
on a-t-elle lieuen quelques semaines au moyen d'une solu-
ıqueuse chargée d'acide, la plus grande partie de l'essence
à l'état de bichlorhydrate (§ 1906).

cide bromhydrique se combine également avec l'essence
o8).

cide fluorhydrique ne paraît pas se combiner avec elle;
e fluosilicique n'y agit pas non plus d'une manière sensible.

contact de l'acide sulfurique concentré, l'essence s'échauffe
dérablement, rougit, et se transforme peu à peu en deux mo-
tions physiques, optiquement inactives (§ 1876); si l'on
le le mélange, il se dégage beaucoup d'acide sulfureux.

mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentrés,
sur l'essence, en détermine l'inflammation.

cide nitrique y agit avec beaucoup d'énergie, en dégageant
rrents de vapeurs rouges; les produits varient suivant la con-
tion de l'acide ou suivant qu'il est employé en quantité in-
ste ou en excès. Ordinairement on obtient des matières rési-
s, de l'acide oxalique et de l'acide térébique. (Voy. § 1914.)
n'on condense les vapeurs qui se produisent dans la réaction
cide nitrique et de l'essence de térébenthine, on obtient un
le contenant de petites quantités d'acide acétique, d'acide
onique et d'acide butyrique [1]. Quelquefois on recueille aussi
cide cyanhydrique.

cide nitreux gazeux transforme l'essence en un produit noir
inoïde; pendant cette réaction, dans laquelle la température
e beaucoup, il distille une huile rouge dont l'odeur rappelle
oup les amandes amères et un peu l'essence de térébenthine.

cide phosphorique vitreux colore l'essence légèrement en
, mais il n'y exerce d'ailleurs qu'une action peu sensible.

cide carbonique n'agit pas à froid sur l'essence de térében-
, mais il la décompose par une chaleur qui n'est pas encore
ge sombre, en donnant une huile très-fluide, chargée de
its empyreumatiques, en même temps qu'il se dégage de
de de carbone et de l'eau. L'huile rectifiée paraît contenir
^{14} (Deville). On a d'ailleurs :

$$C^{20}H^{16} + C^2O^4 = C^{20}H^{14} + C^2O^2 + 2\,HO.$$

[1] CHEVIDER. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 101.

L'acide acétique cristallisable ne se combine ni à froid ni à chaud avec l'essence. Lorsqu'on distille ensemble un mélange d'acétate de potasse fondu, d'essence et d'acide sulfurique, on obtient de l'acide acétique, de l'acide sulfurique, et de l'essence inactive (térébène et colophène).

La potasse ne se combine pas avec l'essence; cependant celle-ci, étant distillée sur l'alcali, laisse toujours un résidu floconneux et noirâtre.

§ 1876. *Modifications physiques de l'essence de térébenthine.* — L'essence de térébenthine peut être modifiée dans ses propriétés physiques, sans changer de composition. Tantôt ces modifications ont une action sur la lumière polarisée, tantôt elle sont inactives.

A. *Modifications actives*[1]. L'essence de térébenthine commence à se modifier moléculairement lorsqu'on la chauffe seule en vase clos à la température de 240 à 250°. L'eau, les chlorures de calcium et de strontium, le chlorhydrate d'ammoniaque, et surtout le fluorure de calcium, accélèrent ces transformations.

A 100°, les acides minéraux faibles (borique), les acides organiques (oxalique, citrique, acétique, tartrique) et le chlorure de zinc, tous corps inactifs à la température ordinaire, modifient également l'essence de térébenthine. Cette action variable, suivant la nature des acides employés, s'effectue sans que ces agents entrent en dissolution ; elle exige quelques heures pour s'accomplir, et ne s'opère qu'en vase clos.

L'isotérébenthène et le métatérébenthène sont les deux modifications actives qu'on obtient par la surchauffe de l'essence.

α. *Isotérébenthène.* M. Berthelot a préparé cette modification de la manière suivante : L'essence anglaise a été chauffée à 300° pendant deux heures, et le produit soumis à la distillation. On a recueilli les liquides volatils au-dessous de 250° ; ces liquides ont été redistillés ; pendant toute la durée de cette seconde opération, le point d'ébullition s'est maintenu entre 176 et 178°.

L'isotérébenthène est un liquide mobile, incolore, réfractant fortement la lumière, doué d'une odeur analogue à celle des vieilles écorces de citron. Sa densité à 22° est égale à 0,8432. Il bout entre 176 et 178°. Son pouvoir rotatoire est dirigé vers la gauche; il paraît varier en valeur absolue, tant avec la durée et

[1] Berthelot (1853), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXIX, 5.

tensité de la surchauffe qu'avec la nature des essences mo-
ées.

l donne, comme l'essence non modifiée, un hydrate et deux
rhydrates cristallisés; comme elle, il est susceptible de se mo-
er sous l'influence des acides.

. *Métatérébenthène.* Le liquide qui reste dans la cornue après la
ation de l'isotérébenthène, renferme un mélange de plusieurs
s à point d'ébullition variable. Si l'on distille ce mélange jus-
ce que la température du thermomètre dépasse 360°, il reste
la cornue un liquide particulier : celui-ci constitue le méta-
benthène. Sa proportion varie avec la durée et l'intensité de la
hauffe; elle n'est jamais inférieure au tiers du produit, après
heures de surchauffe à 300°, ni supérieure aux trois quarts
produit, après quarante-deux heures à la même tem-
ure.

est un corps jaunâtre et visqueux; il possède une odeur forte
désagréable, mais peu prononcée à froid. Sa densité est égale à
13 à 20°. Il est volatil sans décomposition bien sensible, bien
ne bouille pas encore à 360°. Il dévie à gauche le plan de po-
ation.

l est éminemment oxydable, et acquiert, en s'oxydant, la con-
nce de la colophane. Il absorbe également le gaz chlorhy-
ue.

. *Modifications inactives.* On les obtient soit en traitant par la
ux le monochlorhydrate de l'essence de térébenthine (camphre
ficiel), soit en traitant l'essence elle-même par l'acide sulfurique
centré.

. *Terébène.* M. Deville suit la marche suivante pour la prépa-
n du térébène et du colophène : on mêle dans un ballon
tamment refroidi de l'essence de térébenthine, et la plus faible
ion possible d'acide sulfurique (il suffit de $^1/_{20}$ du poids de
ence), de manière pourtant que le produit, après avoir été
ment agité, soit rouge foncé et visqueux. On laisse déposer
dant 24 heures, on décante la couche supérieure, et on laisse
fond du ballon un dépôt noir, très-chargé d'acide. En chauf-
la liqueur rouge et visqueuse, on voit, après quelques bulles
ide sulfureux, le liquide devenir incolore et se transformer en
mélange de térébène et de colophène; le térébène distille le pre-
ier, puis, quand sa production a cessé, on chauffe plus fort pour

faire passer le colophène. Quand le térébène ainsi préparé conserve de la rotation (elle est toujours très-faible), une rectification sur un peu d'acide sulfurique enlève les traces d'essence auxquelles il doit ce caractère.

Le térébène est fluide comme l'essence, mais son odeur est plus agréable, et rappelle celle du thym. Il bout à la même température que l'essence, et possède aussi la même densité à l'état de vapeur (4,812), ainsi qu'à l'état liquide (0,864 à 8°); mais il est infiniment plus stable, et résiste bien mieux aux agents oxygénants.

Il se combine avec le gaz chlorhydrique en produisant un liquide renfermant 2 $C^{20}H^{16}$, $\overline{H}Cl$ (sous-chlorhydrate).

Le chlore attaque vivement le térébène, en produisant un dérivé quadrichloré avec dégagement d'acide chlorhydrique. L'action du brome est semblable. Il n'en est pas de même de l'iode : lorsqu'on met ce corps dans du térébène et qu'on chauffe, il s'y dissout simplement, sans dégager d'acide iodhydrique et en donnant une liqueur vert foncé. Avec un excès d'iode, on obtient de l'acide iodhydrique et un produit visqueux très-altérable.

J'ai remarqué qu'en traitant le térébène par l'acide sulfurique fumant, et en saturant le produit par le carbonate de baryte, on obtient une certaine quantité d'un sel soluble, qui m'a paru renfermer $C^{20}H^{15}BaS^2O^6$.

β. *Colophène*. C'est l'huile la moins volatile qu'on obtient dans la préparation du térébène. Pour l'avoir entièrement pure, on la rectifie sur un alliage de potassium et d'antimoine.

Elle se produit aussi dans la distillation sèche de la colophane.

Le colophène est incolore, lorsqu'on le regarde en laissant venir à l'œil la lumière qui le traverse; mais, vu dans une autre direction, il est d'un bleu indigo foncé. Sa densité est de 0,940 à 9°; son point d'ébullition est à peu près à 310 ou 315°. Sa composition se représente par $C^{40}H^{32}$, c'est-à-dire par une formule double de celle du térébène.

Il absorbe l'acide chlorhydrique en s'échauffant et en donnant un produit couleur d'indigo (*chlorhydrate de colophène*).

Quand on y fait passer du chlore, il l'absorbe en s'échauffant, et se convertit, sans dégagement de gaz, en une résine qui ressemble beaucoup à la colophane. Le produit se dépose dans l'alcool sous la forme de petits cristaux aciculaires, qui paraissent renfermer $C^{40}H^{32}$, 2 Cl^2.

. *Camphène* (Dumas; *dadyle*, Blanchet et Sell; *térébène*, Soubeiran et Capitaine; *camphilène*, Deville). Cette modification, obtenue pour la première fois par M. Oppermann, se produit quand on fait passer la vapeur du monochlorhydrate de térébenthine liquide à travers un tube fortement échauffé, et rempli de chaux vive.

Elle est une huile[1] qui ressemble tout à fait au térébène; mais elle s'en distingue en ce qu'elle donne avec le gaz chlorhydrique un camphre liquide et un camphre solide, $C^{20}H^{16}$, HCl, dont la rotation est nulle (Soubeiran et Capitaine).

De même, elle est rapidement transformée en monochlorhydrate solide (imprégné d'un peu de liquide) par son contact avec le gaz chlorhydrique fumant. Le brome la solidifie. Avec un mélange d'alcool et d'acide nitrique, elle donne naissance à de l'hydrate cristallisé.

Lorsqu'on décompose par la chaux la modification liquide du monochlorhydrate de térébenthine, on obtient une huile (*peucyle*, Blanchet et Sell; *térébilène*, Deville), semblable au camphène, et dont la densité à 21°, est de 0,843, c'est-à-dire un peu plus faible que celle de l'essence de térébenthine (Deville).

1877. *Térébenthine.* — C'est un suc résineux, de la consistance du miel, qui découle naturellement, ou à l'aide d'incisions, de plusieurs conifères tels que les pins, les sapins, les mélèzes et les cyprès. Lorsque ces arbres ont acquis un certain âge, trente à quarante ans, on pratique de petites entailles le long de leur tronc; la térébenthine découle alors de ces incisions, et vient se recueillir dans un creux fait au pied de chaque arbre (*térébenthine brute*). On purifie cette térébenthine brute en la fondant dans une grande chaudière et en la passant à travers des filtres de paille.

L'extraction de la térébenthine commence au printemps et finit en octobre. Pendant l'hiver, les dernières plaies coulent encore; et la résine se solidifie sur le bord des entailles en croûtes opaques d'un blanc jaunâtre; c'est alors ce qu'on appelle le *galipot*.

Lorsque les arbres sont épuisés de térébenthine, on les fend en morceaux, et on les soumet à une combustion lente dans des fours grossiers creusés en terre; on obtient ainsi le *goudron*. En brûlant

[1] Suivant M. Deville, le procédé qui sert à produire ce corps le donne toujours mêlé de colophène.

ce de térébenthine. Ces essences hydrocarbonées qu'on rdinairement sous le nom de *camphènes*, se ressemblent ous le rapport des caractères chimiques ; elles se combi- avec le gaz chlorhydrique en donnant des *camphres* ntôt solides, tantôt liquides; dans certaines circonstan- ent aussi les éléments de l'eau, en produisant des *stéa-* iblables à l'hydrate de térébenthine ou au camphre des lusieurs d'entre elles sont chimiquement identiques, et que par quelques caractères physiques, notamment par rotatoire, caractères trop peu tranchés, pour faire ces essences comme autant de principes particuliers. idant sur la densité de vapeur et sur le point d'ébulli- nphènes, on en peut distinguer deux catégories : ceux lécule se représente par $C^{20}H^{16}$, comme l'essence de té- (ce sont les plus nombreux), et ceux dont la molécule ar la formule $C^{20}H^{24}$ (comme l'essence de copahu et l'es- bèbes).

Essence d'Athamanta[1]. — Les feuilles fraîches d'*Atha- selinum* donnent une essence dont l'odeur ressemble à ièvre. Cette essence bout à 163°, a une densité de 0,843, la composition de l'essence de térébenthine. Il n'y a ntité faible d'une huile oxygénée. Saturée avec du gaz que, cette essence se transforme en un chlorhydrate H^{16}, HCl, probablement identique au camphre liquide hine.

Essence de basilic. — On l'obtient en distillant avec de illes de basilic (*Ocymum Basilicum*). Elle dépose à la cristaux prismatiques, qui présentent la composition ères de l'hydrate d'essence de térébenthine (Dumas et

liquide de l'essence de basilic n'a pas encore été exa-

Essence de bergamotte[2]. — En soumettant à la presse le rgamottes (fruits du *Citrus Limetta*), on obtient une ielle, qui paraît être un mélange de deux principes par-

ann et Winckler, *Ann. der Chem. u. Pharm.* LI, 336.
et Capitaine, *Journ. de Pharm.*, 1840, janvier, p. 1 ; févr., p. 65 ; août, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 316 ; XXXVII, 197. — Mulder, *ibid.*,

les filtres de paille qui ont servi à la purification de la térébenthine, on obtient la *poix noire*.

On distingue dans le commerce français la térébenthine commune ou de Strasbourg, qui provient des sapins ; celle de Bordeaux, qui découle du pin maritime ; celle de Venise ou de Briançon, qui provient du mélèze, etc.

La térébenthine est un mélange d'une huile essentielle (§ 1875) et d'une résine (§ 1915). On en effectue la séparation en la distillant dans de grands alambics de cuivre. La térébenthine fournit ainsi près du quart de son poids d'essence ; le résidu est ce qu'on appelle *brai sec*, *arcanson* ou *colophane*.

Les térébenthines du commerce, épurées par le filtrage au bain-marie ou dans une étuve de chaleur modérée, donnent des produits encore visqueux et plus ou moins colorés, mais très-limpides, qui exercent sur la lumière polarisée[1] des actions de sens ainsi que d'intensités diverses, selon leur origine et les préparations qu'elles ont subies. Tous ces produits se concrètent par le repos joint à un faible refroidissement.

Les térébenthines dites de Bordeaux qu'on trouve dans le commerce en France possèdent généralement un pouvoir rotatoire dirigé vers la gauche, et l'essence qu'on en retire possède aussi un pouvoir rotatoire de même sens. Les térébenthines dites de Venise exercent la déviation vers la droite ; les essences qu'on en extrait, exercent la déviation vers la gauche, comme l'essence du commerce, mais avec des intensités variables. Les térébenthines du *Pinus Tada*, qu'on trouve dans le commerce anglais, devient à gauche, mais elles donnent une essence exerçant une déviation vers la droite.

On emploie la térébenthine, ainsi que l'essence qu'on en extrait, pour la préparation des vernis. L'essence de térébenthine sert aussi aux dégraisseurs. La médecine fait usage de la térébenthine contre les névralgies, le ténia, les maladies des voies urinaires, etc.

Essences isomères de l'essence de térébenthine.

§ 1878. Un nombre considérable d'huiles essentielles qu'on extrait des fleurs et d'autres parties végétales, sont des mélanges d'essences oxygénées et d'essences hydrocarbonées, ces dernières isomè-

[1] Biot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 11, 191. *Compt. rend. de l'Acad.*, XXI, 1.

e l'essence de térébenthine. Ces essences hydrocarbonées qu'on prend ordinairement sous le nom de *camphènes*, se ressemblent coup sous le rapport des caractères chimiques ; elles se combi- : toutes avec le gaz chlorhydrique en donnant des *camphres ficiels*, tantôt solides, tantôt liquides; dans certaines circonstan- elles fixent aussi les éléments de l'eau, en produisant des *stéa- nes* semblables à l'hydrate de térébenthine ou au camphre des inées. Plusieurs d'entre elles sont chimiquement identiques, et iffèrent que par quelques caractères physiques, notamment par ouvoir rotatoire, caractères trop peu tranchés, pour faire idérer ces essences comme autant de principes particuliers. n se fondant sur la densité de vapeur et sur le point d'ébulli- des camphènes, on en peut distinguer deux catégories : ceux t la molécule se représente par $C^{20}H^{16}$, comme l'essence de té- nthine (ce sont les plus nombreux), et ceux dont la molécule prime par la formule $C^{30}H^{24}$ (comme l'essence de copahu et l'es- e de cubèbes).

1879. *Essence d'Athamanta*[1]. — Les feuilles fraîches d'*Atha- ta Oreoselinum* donnent une essence dont l'odeur ressemble à de genièvre. Cette essence bout à 163°, a une densité de 0,843, possède la composition de l'essence de térébenthine. Il n'y a ne quantité faible d'une huile oxygénée. Saturée avec du gaz rhydrique, cette essence se transforme en un chlorhydrate ide $C^{20}H^{16}$, HCl, probablement identique au camphre liquide érébenthine.

1880. *Essence de basilic.* — On l'obtient en distillant avec de l les feuilles de basilic (*Ocymum Basilicum*). Elle dépose à la ue des cristaux prismatiques, qui présentent la composition s caractères de l'hydrate d'essence de térébenthine (Dumas et pot).

a partie liquide de l'essence de basilic n'a pas encore été exa- ée.

1881. *Essence de bergamotte*[2]. — En soumettant à la presse le e de bergamottes (fruits du *Citrus Limetta*), on obtient une e essentielle, qui paraît être un mélange de deux principes par-

[1] [illegible] et WINCKLER, *Ann. der Chem. u. Pharm.* LI, 336.

[2] [illegible] et CAPITAINE, *Journ. de Pharm.*, 1840, janvier, p. 1 ; févr., p. 65 ; août, . — OHME, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 316 ; XXXVII, 197. — MULDER, *ibid.*, , 70.

ticuliers, dont l'un présente la composition $C^{20}H^{16}$; mais il est ficile d'isoler ce dernier par une simple distillation. L'essence tifiée a une densité de 0,869, et un pouvoir rotatoire molécul égal à + 25° vers la droite. Elle présente ordinairement une r tion acide, due à la présence d'une certaine quantité d'acide tique. Elle bout à 183° environ, mais ce point n'est pas const

La partie la moins volatile de l'essence renferme de l'oxyg Elle a donné à l'analyse :

	Soubeiran et Capitaine.
Carbone.	72,1
Hydrogène. . . .	10,8
Oxygène.	17,1
	100,0

Si l'on met l'essence rectifiée en contact avec de l'acide p phorique anhydre, elle s'échauffe, et donne alors à la distill une huile dont l'odeur ressemble à celle du térébène; cette h renferme exactement $C^{20}H^{16}$. Le résidu de la distillation paraît c tenir une combinaison conjuguée (*acide phospho-bergamique* moins il donne des composés solubles avec la chaux et l'oxyd plomb (Soubeiran et Capitaine).

L'essence brute dépose souvent une matière camphrée (*berg tène*), qui cristallise en aiguilles, fusibles à 206°, et volatiles décomposition; ces cristaux sont sans odeur, et se dissolvent d l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique conce les colore en rouge; l'acide nitrique les attaque à chaud sans p duire d'acide oxalique. Ils ont donné à l'analyse :

	Mulder.		Ohme.		C^3HO.
Carbone.	66,1	66,1	66,3	66,3	66,7
Hydrogène. . . .	3,9	3,9	3,8	3,8	3,7
Oxygène.	30,0	30,0	29,9	29,9	29,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Les rapports atomiques C^3HO sont les plus simples qui s'ap quent aux nombres précédents, mais la molécule de la subst n'en est pas pour cela déterminée.

§ 1882. *Essence de Bornéo*, bornéène ou camphre liquide Bornéo. — Le *Dryabalanops Camphora* secrète un mélange ca phré, qui se compose principalement de deux principes : l'un *liquide* $C^{20}H^{16}$, et renferme en dissolution un camphre solide (§ 1942

st très-recherché en Orient, où on l'emploie depuis longtemps r combattre les affections rhumatismales. Ce liquide, après r été purifié par la distillation, a une odeur particulière, qui t pas camphrée, et qui se rapproche beaucoup de celle de l'es-e de térébenthine. Il est plus léger que l'eau, presque insoluble s ce liquide, et bout vers 165°. Il absorbe la même quantité ide chlorhydrique que l'essence de térébenthine. Il dévie le n de polarisation des rayons lumineux vers la gauche de l'ob-ateur, comme l'essence de térébenthine, mais avec une énergie n plus forte (Biot). Abandonné dans des vases mal fermés, il nit s'oxygéner.

Le camphre de Bornéo solide, soumis à la distillation avec de de phosphorique anhydre, donne également un hydrogène oné $C^{20}H^{16}$.

1883. *Essence de bouleau*[1]. — Dans les régions du Nord et culièrement en Russie, l'écorce de bouleau est soumise à une bustion incomplète, qui fournit un goudron liquide, chargé iles empyreumatiques. Ce goudron donne par la distillation liquide huileux, très-odorant et acide. Ce liquide fournit huiles différentes par des distillations fractionnées. Une d'en-elles a été plus particulièrement examinée par M. Sobrero : est incolore, d'une odeur qui se rapproche de celle de l'es-ce de térébenthine, moins forte cependant et plus agréable; a une densité de 0,847 à 20°, et de 5,28 à l'état de vapeur; elle t à 156° et présente la composition de l'essence de térébenthine. absorbe à peu près le tiers de son poids de gaz chlorhydrique, se colorant en noir, mais sans donner de camphre cristallisé. Elle résinifiée par l'acide nitrique.

oumise à l'action d'un froid de — 16°, l'essence de bouleau se ible légèrement et dépose une petite quantité d'une matière uche.

Elle absorbe peu à peu l'oxygène de l'air, se colore, et se con-tit à la longue en une matière résineuse.

es Russes emploient le goudron de bouleau pour graisser les eux des voitures, et pour rendre imperméables à l'eau les toi-es des maisons.

1884. *Essence de camomille*[2]. — Les fleurs de camomille ro-

[1] SOBRERO, *Journ. de Pharm.*, [3] II, 207.
[2] LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 96.

maine (*Anthemis nobilis*) fournissent, en petite quantité, une huile essentielle qui est un mélange d'hydrure d'angélyle (§ 913) et d'un hydrocarbure isomère de l'essence de térébenthine. Le traitement de l'essence par la potasse solide ou alcoolique fixe l'hydrure d'angélyle et met en liberté l'huile hydrocarburée. Pour avoir celle-ci entièrement sèche, il faut la rectifier sur du potassium, car le chlorure de calcium s'y dissout en petite quantité, en produisant une combinaison cristalline que l'eau décompose. Entièrement pure, cette huile a une odeur citronnée fort agréable. Son point d'ébullition est à 175°. Elle ne donne pas d'acide conjugué avec l'acide sulfurique fumant.

§ 1885. *Essence de caoutchouc.* — Lorsque, suivant M. Himly[1], on fractionne les produits de la distillation sèche du caoutchouc, on obtient, entre 140 et 200°, une huile (*caoutchine*) qui, rectifiée, bout à 171°, présente une densité de 0,842 à l'état liquide, et de 4,461 à l'état de vapeur. Cette huile renferme $C^{20}H^{16}$, et donne, avec le gaz chlorhydrique, un monochlorhydrate liquide; elle se combine également avec l'acide sulfurique.

§ 1886. *Essence de carvi*[2]. — Elle est un mélange d'un hydrogène carboné, $C^{20}H^{16}$, et d'une huile oxygénée (§ 1854). On obtient l'hydrocarbure (*carvène*) par des distillations fractionnées. C'est une huile d'une odeur agréable, bouillant à 173°, ayant sensiblement la même densité de vapeur que l'essence de citron et de térébenthine, et donnant, avec le gaz chlorhydrique, un bichlorhydrate solide, en cristaux radiés, d'un blanc de neige, d'une odeur et d'une saveur faibles. Ce bichlorhydrate est très-soluble dans l'eau, mais la solution se décompose par la chaleur. Il fond à 50,°5, et ne se concrète de nouveau qu'à 41°. On ne peut pas le sublimer sans qu'il se décompose.

§ 1887. *Essence de citron*[3]. — Elle s'extrait des fruits du *Citrus medica*, soit par la simple pression, soit par la distillation de l'écorce avec de l'eau. Elle se compose en plus grande partie d'un hydrocarbure ayant la même composition et la même densité de vapeur (4,87—4,81) que l'essence de térébenthine, mais bouillant un peu plus tard (à 173°). Elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière.

[1] HIMLY, *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXVII, 41.
[2] SCHWEIZER, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIV, 257.
[3] SOUBEIRAN et CAPITAINE, *loc. cit.* BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XL, 36.

lu point de vue physique, on distingue deux modifications dans drocarbure qui constitue l'essence de citron. On peut les tre en évidence en distillant l'essence dans le vide : les pre-res portions (recueillies à 55°) ont une densité de 0,8514 à 15°, n pouvoir rotatoire [α] = + 56°4; saturées par le gaz chlor-hique, elles donnent un bichlorhydrate solide et un bichlorhy-e liquide. Les portions suivantes (recueillies vers 80°) ont une sité de 0,8506 à 15°, et un pouvoir rotatoire [α] = + 72°5, -à-dire bien plus énergique que les premières portions. Ces ièmes portions se transforment presque complétement en bi-rhydrate cristallisé; elles renferment également des proportions bles de parties oxydées[1] (Berthelot).

essence de citron résiste bien mieux que l'essence de térében-à l'action d'une température élevée, et ne se modifie molé-rement qu'alors qu'elle commence à dégager des gaz. Cette ence de résistance des deux essences permet, suivant M. Ber-t, de reconnaître l'introduction frauduleuse de l'essence de benthine dans l'essence de citron. Il suffit, pour cela, de déter-r le pouvoir rotatoire du mélange suspect, de le chauffer à pendant une heure ou deux, et d'en déterminer de nouveau le voir rotatoire après cette opération. Ce pouvoir ne change que s le cas où l'essence serait falsifiée. Si elle renferme de l'essence térébenthine française, la différence est tout à fait caractéristi-et consiste dans un accroissement de pouvoir rotatoire, effet la chaleur ne produit pas sur une essence de citron non mé-ée.

Abandonnée avec un mélange d'acide nitrique et d'alcool, l'es-ce de citron donne le même hydrate cristallisé que l'essence de-benthine.

Traitée par l'acide sulfurique concentré, elle éprouve aussi le-me changement moléculaire, en donnant du térébène et du co-bène.

En distillant sur de l'hydrate de potasse, ou sur de la chaux vive, bichlorhydrate solide de l'essence de citron, on obtient un li-de (*citrène*, *citronyle*), d'une densité de 0,8569, bouillant à °, et possédant d'ailleurs la même composition et les mêmes priétés que l'essence; il absorbe le gaz chlorhydrique, en don-

[1] J'ai depuis longtemps signalé la présence de parties oxygénées dans l'essence de ci-n. (Voy. *Precis de Chim. organ.*, I, 161.

nant de nouveau une combinaison cristallisable, mais il est sans
tion sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on rectifie l'essence de citron, on trouve dans le ré
une petite quantité d'une matière cristalline, la même qui se dé
quelquefois à la longue dans l'essence; les analyses qui en ont
faites sont loin de s'accorder. Voici les résultats :

	Mulder [1].	Berthelot.
Carbone.	54,8	58,0
Hydrogène. . .	9,2	7,5
Oxygène. . . .	36,0	34,5
	100,0	100,0

Suivant M. Berthelot, ces cristaux sont incolores, volatils
fondent qu'au-dessus de 100° (déjà à 46°, Mulder), et sont insol
dans l'eau, à laquelle ils communiquent un dichroïsme pron
l'alcool en dissout des traces à chaud, et se prend en gelée p
refroidissement; ils sont un peu solubles dans un eau acide,
précipitent par la neutralisation.

§ 1888. *Essence de copahu* [2]. — Quand on distille le baum
copahu avec de l'eau, on obtient une huile essentielle, incolore,
d'une odeur aromatique particulière, d'une densité de 0,878.
huile bout à 260°; à la distillation elle se colore et s'altère tou
en partie. Elle se dissout dans 25 à 30 p. d'alcool de 0,85, et
2 1/2 p. d'alcool absolu. Elle se mélange en toutes proportions
l'éther exempt d'alcool. Elle dévie à gauche les rayons de lum
polarisée.

Elle a donné à l'analyse :

	Blanchet.		Calcul.
Carbone. . .	86,5	87,3	88,2
Hydrogène. .	11,7	11,8	11,8
			100,0

[1] Mulder, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 69.

[2] Blanchet, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, VII, 156 — Soubeiran et Capi
Journ. de Pharm., janv. et févr. 1840, p. 1 et 65, ou, en extrait, *Ann. der C*
u. Pharm., XXXIV, 321.

M. Posselt (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 67) a décrit une essence d
pahu épaisse, un peu différente de l'essence ordinaire. Cette *essence de paraco*
était épaisse, et d'une densité de 0,91; elle bouillait à 252°, mais ce point s'élevai
à peu, la matière se décomposant entièrement par la chaleur. Elle ne donnait pas
l'acide chlorhydrique de combinaison cristallisable. L'acide nitrique la transform
une résine acide et en un acide cristallisable.

Cette essence avait été extraite d'un baume dont les résines ne présentaient pas
caractères acides.

Le potassium se conserve sans altération dans l'essence de copahu. L'acide sulfurique concentré lui communique une couleur rouge et une consistance résineuse; le mélange s'échauffe beaucoup. L'acide nitrique faible la convertit en une substance résineuse; l'acide concentré l'attaque subitement, avec production d'abondantes vapeurs. Mélangée avec de l'alcool et de l'acide nitrique, l'essence de copahu se colore beaucoup, et ne donne au bout d'un temps fort long qu'une très-petite quantité de cristaux (Deville).

Lorsqu'on expose l'essence, dans un flacon rempli de chlore, aux rayons solaires, elle devient visqueuse, se colore en jaune ou en vert, et les parois du flacon se tapissent de cristaux.

Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique dans l'essence de copahu rectifiée, elle s'épaissit davantage, et se convertit en une masse cristalline, mélangée d'un produit sirupeux. On l'exprime, et on la fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi des prismes rhomboïdaux, raccourcis, inodores, fusibles à 77°, et se décomposent avant de bouillir; entre 140 et 150°, ils dégagent beaucoup d'acide chlorhydrique. Leur solution alcoolique se décompose aussi en partie quand on l'évapore.

Le chlorhydrate de copahu paraît renfermer $C^{30}H^{24}$, 3 HCl; en effet, il a donné à l'analyse :

	Blanchet.	Soubeiran et Capitaine.		Calcul.
Carbone. . .	57,2	57,8	57,8	57,4
Hydrogène. .	8,7	8,5	8,6	8,6
Chlore. . . .	33,0	33,3	»	34,0
				100,0

L'acide sulfurique et l'acide nitrique le décomposent à chaud.

Lorsqu'on le chauffe avec du sulfure de plomb, il donne une huile ayant une forte odeur alliacée.

§ 1888ᵃ. *Essence de coriandre.* — Cette essence s'obtient en distillant avec de l'eau les fruits broyés de la coriandre (*Coriandrum sativum*). Elle est plus légère que l'eau, presque incolore et possède au haut degré l'odeur et la saveur de la coriandre; cette odeur, lorsqu'elle est délayée, rappelle celle des fleurs d'oranger. La densité de l'essence est de 0,871 à 14; le point d'ébullition est situé vers 150°, mais il n'est pas constant.

M. Kawalier[1] a trouvé dans deux échantillons d'essence, p nant de préparations différentes :

	a.		b.	
Carbone. . . .	77,62	78,01	85,67	85,47
Hydrogène. . .	11,64	11,69	11,58	11,59
Oxygène. . . .	10,74	10,30	2,75	2,94
	100,00	100,00	100,00	100,00

La composition *a* semble correspondre à la formule d'un hy de térébenthine $C^{20}H^{16} + 2\,HO$ (carbone, 77,92 ; hydrog. 11, la composition *b* peut s'exprimer par $4\,C^{20}H^{16} + 2\,HO$ (car 85,41 ; hydrog. 11,74), mais elle est évidemment celle d'un lange.

D'ailleurs, en distillant l'essence à plusieurs reprises sur d cide phosphorique anhydre, le même chimiste a obtenu une jaunâtre, d'une odeur désagréable, qui avait exactement la co sition de l'essence de térébenthine.

L'acide chlorhydrique gazeux, étant dirigé dans l'essenc froidie par de la glace, on n'obtient pas de chlorhydrate s le produit liquide, lavé au carbonate de soude contient :

	Analyse.		$C^{20}H^{16}$, HCl(?).
Carbone. . .	67,51	»	69,3
Hydrogène. . .	10,50	9,52	9,8
Chlore. . . .	20,40	»	20,8

§ 1889. *Essence de cubèbes*[1]. — Lorsqu'on distille les cubèbe *per Cubeba*) avec de l'eau, on obtient une huile essentielle inco d'une saveur camphrée et épicée, et d'une odeur aromatique. huile est visqueuse, d'une densité de 0,929, et bout entre 2 260° ; il s'en altère toujours une certaine quantité à la distill Au contact de l'air, elle s'épaissit davantage et se résinifie peu. Elle dévie à gauche les rayons de lumière polarisée.

Elle a donné à l'analyse :

[1] KAWALIER, *Berichte der Wien. Akad.*, IX, 313, et *Journ. f. prakt. Chem.*, 226. En extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXIV, 351.

[2] MÜLLER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, II, 90. — BLANCHET et SELL., ibi 291. — WINCKLER, *ibid.*, VIII, 203. — SOUBEIRAN et CAPITAINE, *Journ. de Pharm* et févr. 1840, p. 1 et 65, ou, en extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIV — AUBERGIER, *Revue scientif.*, IV, 220. — BROOKE, *Annals of philos. New S* 450.

	Soubeiran et Capitaine.		Calcul.
Carbone. . .	87,13	87,56	88,23
Hydrogène. .	11,59	11,83	11,77
			100,0

L'essence de cubèbes paraît donner avec l'acide sulfurique une mbinaison conjuguée. Lorsqu'on la distille sur cet acide, elle se difie moléculairement comme l'essence de térébenthine, et ne une huile isomère (*cubébène*) qui exerce sur la lumière po-sée une action bien plus faible que l'essence non modifiée.

Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique dans de l'essence cubèbes rectifiée, elle se colore en brun et se prend en une se cristalline. On exprime celle-ci, et on la soumet à une nou-e cristallisation. On obtient ainsi des prismes obliques à base angulaire, insipides, inodores, fort solubles dans l'alcool, et bles à 131°. Ces cristaux dévient vers la gauche les rayons de ière polarisée. Ils renferment : $C^{30}H^{24}$, 2 HCl.

	Soubeiran et Capitaine.		Calcul.
Carbone. . . .	64,3	64,2	64,9
Hydrogène. . .	9,3	9,4	9,3
Chlore.	»	»	25,8
			100,0

§ 1890. L'essence de cubèbes rectifiée avec de l'eau dépose uvent une espèce de camphre (*hydrate de cubébène*); ce stéarop-e passe avec les dernières portions dans la distillation de l'es-ce.

Les cristaux de ce camphre appartiennent au système rhom-ique[1]. Combinaison ordinaire, P. oP. ∞ P; les deux premières s dominent. Inclinaison des faces, P : P à la base = 145°; id. sommet 115° 40′ et 75° 24′; angle du rhombe à la base = 2° 8′. Dimension de la pyramide, la demi-diagonale de la base nt = 1, a : b : c : : 1,7704 : 1 : 0,6728. Clivage parfait, paral-ement à oP.

Le camphre de cubèbes fond à 68° en un liquide incolore, et prend, par le refroidissement, en une masse radiée; il bout à 150° viron, et distille sans altération. Il est insoluble dans l'eau, so-ble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. La dissolution oolique agit sur la lumière polarisée.

[1] Dr Bœttl., *Ann. der Chem. u. Pharm.*, VIII, 204.

Il paraît contenir $C^{30}H^{24}$, 2 HO. En effet, il a donné à l'analyse :

	Blanchet et Sell.		Aubergier.		Calcul.
Carbone. . . .	80,4	80,6	76,57	77,33	81,08
Hydrogène. . .	11,7	11,5	11,90	11,79	11,71
Oxygène. . . .	»	»	»	»	7,21
					100,0

Le camphre de cubèbes se dissout en petite quantité dans la potasse caustique et bouillante. Il se dissout aussi dans l'acide sulfurique concentré, en donnant une combinaison conjuguée.

L'acide nitrique le convertit en une résine brune.

Le chlore le transforme en une matière visqueuse.

§ 1891. *Essence d'élémi*[1]. — Les quantités d'essence qu'on peut extraire de la résine élémi varient entre des limites très-étendues. Les résines de bonne qualité en donnent jusqu'à 13 p. c. L'essence convenablement rectifiée a une densité de 0,849 à 11°,5, dévie beaucoup à gauche le plan de polarisation de la lumière, bout à 174°, et présente la même composition et la même densité de vapeur que l'essence de térébenthine.

Elle donne, avec le gaz chlorhydrique, un bichlorhydrate liquide et un bichlorhydrate solide. La quantité d'acide chlorhydrique qu'absorbe l'essence d'élémi est énorme : pour obtenir le camphre cristallisé, il faut continuer le courant de gaz jusqu'à ce qu'on ait dépassé de beaucoup le moment où la saturation est complète ; la matière est alors liquide, mais le camphre solide se dépose facilement après que l'excès d'acide s'est échappé au contact de l'air ; ce camphre est dénué de pouvoir rotatoire.

Essence de fenouil amer. — Voy. § 1641.

§ 1892. *Essence de gaultheria*[2]. — L'huile essentielle du *Gaultheria procumbens* est un mélange de salicylate de méthyle, et d'une très-petite quantité d'un hydrocarbure (*gaulthérilène*) isomère de l'essence de térébenthine. On isole cet hydrocarbure en faisant bouillir l'huile, dans une cornue, avec une lessive concentrée de potasse ; il passe ainsi un mélange d'esprit de bois, d'eau et d'hydrocarbure. On lave le produit à l'eau alcaline, puis à l'eau pure, on le dessèche, et on le rectifie sur du potassium.

Cet hydrocarbure se présente sous la forme d'une huile incolore,

[1] STENHOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm*, XXXV, 304. — DEVILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 88.

[2] CAHOURS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] X, 356.

mobile, bouillant à 160°. Son odeur, assez agréable, se rap-
he de celle de l'essence de poivre. La densité de sa vapeur a
par expérience, trouvée égale à 4,92. Il donne, avec l'acide
que, une masse résinoïde; avec le chlore et le brome, des pro-
visqueux.

892ᵃ. *Essence de genièvre*[1]. — Les baies du genévrier (*Juni-*
communis) donnent, par la distillation avec de l'eau, une
essentielle qui possède la même composition et la même
é de vapeur que l'essence de térébenthine.

sence de genièvre bout à 160°; elle dévie à gauche les
s de lumière polarisée, mais avec moins d'énergie que l'es-
de térébenthine. Elle est fort peu soluble dans l'alcool or-
e.

mise à l'action du gaz chlorhydrique, elle ne donne pas de
re solide; mais, après l'absorption complète du gaz, on a un
qui paraît renfermer 3 $C^{20}H^{16}$, 2 HCl.

sence humide et vieille dépose des cristaux qui paraissent
dentiques à l'hydrate de térébenthine. Elle est acide et con-
de l'acide formique[2].

distillant avec de l'eau salée les baies de genièvre non arri-
à maturité, Blanchet a obtenu, outre l'essence précédente,
autre ne bouillant qu'à 205°, mais paraissant d'ailleurs avoir
me composition.

1892ᵇ. *Essence de gingembre*. — On l'obtient en distillant le
mbre (*Zingiber officinale*) avec de l'eau; elle est colorée en
e et possède à un haut degré l'odeur de la racine, ainsi qu'une
r brûlante et aromatique. Sa densité est de 0,893; elle bout
246°.

L. Papousek[3] y a trouvé :

Carbone. . .	81,03
Hydrogène. .	11,58
Oxygène. . .	7,39
	100,00

BUCHNER, *Repert. f. die Pharm.* de Buchner, XXII, 415. — BUCHNER, *ibid.*, XXII.
— BLANCHET, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, VII, 165. — DUMAS, *Journ. de Chim.*
., juin 1835. — SOUBEIRAN et CAPITAINE, *Journ. de Pharm.*, févr. 1840, p. 65.
CHOFF, *Archiv. d. Pharm.*, XL, 272.
APOUSEK, *Berichte der Wien. Akad.*, IX, 315, et *Journ. f. prakt. Chem.*, LVIII,
n extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXIV, 352.

Cette composition exprime évidemment celle d'un mélange (? H^{16} + 5 HO). Lorsqu'on distille l'essence à plusieurs repris de l'acide phosphorique anhydre, on obtient une huile ja qui présente la composition de l'essence de térébenthine.

L'acide chlorhydrique gazeux paraît aussi opérer une déh tation analogue, car il donne une huile contenant : carbone, 7 hydrogène, 10,36 (4 $C^{20}H^{16}$, 3 HCl ? le chlore n'a pas été d

§ 1893. *Essence de girofle*[1]. — L'huile essentielle qu'on e de la fleur non épanouie du giroflier des Moluques (*Caryo aromaticus*, L.) est un mélange d'une huile oxygénée (*ac génique*, voyez § 1998) et d'un hydrocarbure ayant la m composition que l'essence de térébenthine. Ce dernier passe les vapeurs d'eau lorsqu'on distille l'essence de girofle avec lessive de potasse. Il est très-réfringent et d'une densité de à 18°; il bout à 142 ou 143°. Les alcalis ne l'attaquent pas. Il sorbe beaucoup de gaz chlorhydrique sans donner de combin cristalline.

§ 1894. *Essence de gomart*[2]. — Le gomart des Antilles (*Bu gummifera*) donne une résine d'où l'on extrait une huile e tielle dont l'odeur rappelle beaucoup celle de l'essence de tér thine. La composition et la densité de vapeur sont aussi les mê

L'essence de gomart donne avec le gaz chlorhydrique un lange de camphre liquide et de camphre solide en aiguilles so ses; celui-ci constitue un bichlorhydrate.

§ 1895. *Essence de houblon*[3]. — Lorsqu'on distille le lupulin de l'eau, il passe, avec les vapeurs aqueuses, de l'acide valérian et de l'essence de houblon. Celle-ci est plus légère que l' quelquefois d'un très-beau vert, couleur qu'elle perd par la ré cation; elle dévie à droite le plan de polarisation de la lumière ne se concrète pas par un froid de — 17°. Son odeur rappelle peu celle du houblon; elle s'acidifie par l'exposition à l'air e résinifiant. Elle entre en ébullition vers 140°, mais ce point n pas constant, et la température s'élève rapidement au-dessus de 3

Suivant M. Personne, l'essence de houblon est un mélange valérol (§ 1061[b]) et d'un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$. Si on la fait tom

[1] Ettling, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, IX, 68.

[2] Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 90.

[3] Wagner, *Journ. f. prakt. Chem*, LVIII, 35. — Personne, *Compt. rend. l'Acad.*, XXXVIII, 311.

tte à goutte sur de la potasse fondante, on obtient cet hydro-
bure, ainsi que du carbonate et du valérate de potasse.
et hydrocarbure a une odeur qui rappelle celle du thym. Il
it éprouver aisément une condensation moléculaire par l'ac-
de la chaleur.

ssence d'impératoire. — L'essence qu'on extrait de la racine
pératoire (*Imperatoria Ostruthium*) commence à bouillir vers
, mais ce point s'élève constamment. Elle paraît être un mé-
d'une huile oxygénée et d'un hydrocarbure, isomère de l'es-
e de térébenthine; en effet, elle a donné à M. Hirzel[1] :

	Essence distillée		
	à 170-180°.	à 200-220°.	
Carbone. . .	85,05	81,43	81,74
Hydrogène. .	11,50	11,32	11,27
Oxygène. . .	3,45	7,25	6,99
	100,00	100,00	100,00

rsqu'on distille l'essence avec de l'acide phosphorique anhydre,
tient une huile douée d'une odeur de romarin, et présentant
ment la composition de l'essence de térébenthine. Cette huile
mbine avec le gaz chlorhydrique en donnant un composé
de ($3\,C^{20}H^{16}$, $2\,HCl$?)

ssence de laurier. — Suivant M. Christison l'essence de lau-
de la Guyane s'extrait, par incision, d'une espèce d'*Ocotea*
mille des laurinées). Elle ressemble à l'essence de térébenthine,
elle est plus suave. Sa densité est de 0,864 à 13°.

ivant M. Stenhouse[2], elle présente la même composition que
nce de térébenthine. Elle renferme aussi un acide volatil qui
it les sels d'argent (acide formique?)

rsqu'on la traite par l'acide nitrique et l'alcool, elle donne un
rate cristallisé en prismes rhomboïdaux, fusible à 150°, et pré-
nt la composition de l'hydrate de térébenthine, $C^{20}H^{16}$, 4 HO
aq.

1896. *Essence de néroli.* — Elle s'obtient en distillant les fleurs
nger avec de l'eau. Récemment préparée, elle est presque in-
re, mais elle rougit bientôt à la lumière. Suivant MM. Sou-
an et Capitaine, elle se compose de deux huiles dont l'une est

[1] HIRZEL, *Journ. f. prakt. Chem.*, XLVI, 292.
[2] STENHOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLIV, 309, L, 155.

d'une odeur très-agréable et se dissout en grande quantité dans l'eau de fleur d'oranger, tandis que l'autre est presque insoluble dans l'eau et ne se rencontre que dans la partie huileuse de l'essence. La première rougit par l'acide sulfurique, et communique cette propriété à l'essence.

D'après Dœbereiner, l'essence de néroli produirait un acide particulier par son contact avec le noir de platine.

L'acide nitrique colore l'essence en brun.

Suivant Boullay et Plisson, on peut, en traitant l'essence de néroli par de l'alcool de 90 centièmes, en séparer une substance solide, fusible à 50°, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool absolu et bouillant, très-soluble dans l'éther. Elle ne paraît renfermer que du carbone et de l'hydrogène (suivant B. et P : carbone, 83,76 ; hydrogène, 15,09 ; oxygène, 1,15).

Essence d'orange. — L'essence qu'on obtient par la distillation de l'écorce d'orange avec de l'eau se comporte comme l'essence de citron ; la densité de sa vapeur est la même ; elle fournit, par le gaz chlorhydrique, un camphre liquide et un camphre solide, identiques aux bichlorhydrates que donne l'essence de citron (Soubeiran et Capitaine).

§ 1897. *Essence de persil.* — Lorsqu'on distille avec de l'eau la graine de persil (*Apium Petroselinum*), on obtient un mélange d'un hydrogène carboné liquide et d'une autre substance indéterminée ; on peut séparer ces deux corps par une nouvelle distillation. L'hydrocarbure bout à 160°, et présente la même composition que l'essence de térébenthine (Lœwig et Weidmann).

Dans la rectification de l'essence de persil, on obtient un résidu résinoïde et amorphe, sans odeur ni saveur. Ce produit renferme[1] :

	Lœwig et Weidmann.	
Carbone. . . .	70,82	70,27
Hydrogène. . .	7,88	7,94
Oxygène. . . .	21,30	21,59
	100,00	100,00

MM. Lœwig et Weidmann représentent cette composition par la formule $C^{24}H^{16}O^{6}$, qui manque de contrôle.

Suivant MM. Blanchet et Sell, l'essence de persil se compose d'une huile légère volatile et d'une huile pesante, qui, versée dans

[1] Les analyses sont calculées d'après l'ancien poids atomique du carbone.

e prend bientôt en une masse de fines aiguilles hexagones[1]. :i fondent à 30°, et ne se concrètent ensuite qu'à 21°. Leur l'ébullition est à environ 300°; elles brunissent si on les uillir, et ne se subliment pas. Elles ont donné à l'analyse :

	Blanchet et Sell.	
Carbone. . .	65,03	64,67
Hydrogène..	6,35	6,41
Oxygène. . .	28,62	28,92
	100,00	100,00

. Blanchet et Sell expriment ces nombres par les rapports [6](?)

98. *Essence de poivre*[2]. — Le poivre noir (*Piper nigrum*) une huile essentielle bouillant à 167°5, et présentant la sition de l'essence de térébenthine. Sa densité à l'état liquide o,864, et à l'état de vapeur de 4,73.

sence de poivre absorbe beaucoup de gaz chlorhydrique onner de camphre cristallin.

ence de sabine[3]. — Les baies de sabine (*Juniperus Sabina*) nt une huile essentielle, dont la composition est la même que e l'essence de térébenthine. Elle bout également à la même rature.

99. *Essence de Tolu*[4]. — Lorsqu'on distille le baume de Tolu e l'eau, cohobant souvent, et rectifiant sur de la potasse l'es- qui passe, on obtient une huile (*tolène*) bouillant à environ et d'une densité de 0,837. Sa saveur est piquante, légère- poivrée; son odeur rappelle un peu celle de l'élémi, et diffère e du baume.

a donné à l'analyse :

	Deville.		E. Kopp.		Calcul.
bone. . .	88,58	88,62	88,21	88,58	88,2
drogène. .	11,35	11,30	11,44	11,46	11,8
					100,0

pendant plus d'un an, abandonné dans l'eau de l'essence de persil sans obtenir ux.

s, *Journ. de Chim. médic.*, juin 1835. — SOUBEIRAN et CAPITAINE, *Journ.* m., fevr. 1840, p. 65.

s, *Journ. de Chim. médic.*, juin 1835. — LAURENT, *Revue scientif.*, X, 127. LLE, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] III, 154. — E. KOPP, *Compt. rend. des Chim.*, 1849, p. 145.

Abandonnée dans un tube imparfaitement fermé, elle devient plus en plus visqueuse, sans se colorer, et finit par se transform en une résine molle, gluante et oxygénée.

§ 1900. *Essence de thym*[1]. — Elle est un mélange d'une huile o génée, et d'un hydrocarbure isomère de l'essence de térébenthi Ce dernier est contenu dans les portions les plus volatiles de l sence; en agitant celles-ci avec une lessive de potasse concent on dissout l'huile oxygénée (§ 1868) qui a été entraînée à la di lation; on décante ensuite l'hydrocarbure qui vient surnager. en complète la purification en le distillant plusieurs fois sur d potasse caustique.

L'hydrocarbure ainsi purifié (*thymène*) est incolore, et d' odeur de thym agréable; il bout à 165°. Il a la même composi et la même densité de vapeur que l'essence de térébenthine n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Il se combine avec l'acide chlorhydrique en donnant un ch hydrate liquide $C^{20}H^{16}$, HCl.

§ 1901. *Essence de valériane*[2]. — Lorsqu'on fractionne les p duits de la distillation de l'essence de valériane, et qu'on sou les premières portions à l'action de la potasse fondante, cell fixe le valérol (§ 1061[b]), tandis qu'un hydrocarbure $C^{20}H^{16}$ pa à la distillation. Ce dernier paraît être le même que le camp de Bornéo liquide. La densité de sa vapeur a été trouvée é à 4,60; son point d'ébullition est à 160°. Il absorbe le gaz chl hydrique, en produisant une combinaison cristallisée. Ab donné pendant quelque temps dans l'eau, surtout en présence d' lessive de potasse, il paraît s'hydrater, et se convertir en camp de Bornéo solide.

Dérivés par hydratation de l'essence de térébenthine.

§ 1902. *Hydrate d'essence de térébenthine*[3], ou terpine, C^{20}

[1] Lallemand, *Comp. rend. de l'Acad.*, XXXVII, 498.

[2] Ettling, *Ann. der Chem. u. Pharm.* IX, 40. — Gerhardt, *Ann. de Chim. et Phys.*, [3] VII, 278.

[3] Buchner, *Répert.*, IX, p. 276, 1820. — Boissenot et Persoz, *Ann. de Chim. et Phys.*, XLI, 434. — Blanchet et Sell, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, VI, 267. — Dumas et Péligot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVII, 334. — Wiggers, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIII, 358; LVII, 247. — *Ann. de Poggend.*, LXVII, 416. — Deville, *Revue scientif.*, XV, 66. *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXVII, 80. — List, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 362.

- 2 aq. — Ce composé, qui ressemble au camphre par ses es extérieurs, se dépose souvent dans l'essence de térébenimide, surtout quand elle est soumise à l'action d'un grand

ers a fait connaître un procédé qui le donne à volonté : te à abandonner à lui-même, pendant quelque temps, un : d'essence de térébenthine, d'alcool et d'acide nitrique. portions les plus avantageuses sont, suivant M. Deville[1] : d'essence ordinaire, 3 litres d'alcool à 36° et 1 litre d'acide ordinaire du commerce. Au bout d'un mois ou de six s, surtout en été, on peut déjà obtenir 250 grammes de purs ; plus tard, il s'en dépose peu à peu plus d'un kilo-. M. List a remarqué que la formation des cristaux est p favorisée par l'insolation.

ême corps s'obtient si l'on abandonne un mélange d'es- térébenthine, d'alcool et d'acide acétique cristallisable ; nt les cristaux ainsi obtenus diffèrent, par la forme, des déposés dans l'alcool nitrique. Ni l'alcool, ni l'acide acéuls ou mélangés ensemble, ne donnent ce produit.

at M. Deville, on obtient les mêmes cristaux en traitant : de citron ou l'essence de bergamote par l'alcool nitrique. house les a aussi obtenus avec l'essence de laurier.

, selon MM. Dumas et Péligot, les cristaux qui se dépos l'essence de basilic et dans l'essence de cardamome hurent également la même composition.

rate d'essence de térébenthine recristallisé dans l'alcool se en prismes droits à base rectangle d'une limpidité parsouvent assez volumineux. Ils appartiennent au système ue et présentent la combinaison[2] ∞P. P. ∞P ∞. (In-

e traitement de l'essence de térébenthine par l'alcool nitrique, toute l'essence rtit pas en cristaux. La portion qui reste liquide, quoique ayant subi pendant x ans le contact de la liqueur acide, n'en contient pas moins encore beanoe non attaquée, ce dont on s'assure par la distillation. Pourtant il y a enoduit dense, bouillant vers 220°, doué d'une odeur particulière, et con-

	Deville.
Carbone. . . .	76,4
Hydrogène. . .	11,6
Oxygène. . . .	12,0
	100,0

c. cit. — RAMMELSBERG, *Ann. de Poggend.*, LXIII, 570. — Les cristaux, déposent dans l'alcool nitrique, ont une forme différente.

clinaison des faces, ∞ P. ∞ P = 77° 44′ ; P : ∞ P =

Les cristaux exigent pour se dissoudre 200 p. d'eau 22 p. d'eau bouillante ; 100 p. d'alcool de 85 centièm solvent 14,49 p. à 10°. Ils se dissolvent aussi à chaud sence de térébenthine, dans l'éther et dans les huiles gra

Leur solution n'exerce aucune action sur le plan de p des rayons lumineux.

L'hydrate d'essence de térébenthine fond à 103°, e échapper un peu d'eau, et se concrète de nouveau à supporte pas une température supérieure sans perdre de

Lorsqu'il vient d'être fondu, il ne se solidifie pa ment par le refroidisssement, mais il reste filant, et ce peu à peu qu'il se concrète. Quand on chauffe rapid cristaux, ils perdent 2 atomes d'eau de cristallisation sition dans le vide sec produit le même effet, mais la m prend son eau de cristallisation au contact de l'air, ou la fait cristalliser dans l'alcool ordinaire.

L'hydrate ainsi desséché, $C^{20}H^{16}$, 4 HO, fond à 150° e 254° d'une manière constante ; toutefois il se sublime déjà bouillir ; il est volatil sans décomposition ; la densité de s a été trouvée par expérience égale à 6,257 = 4 vol.

L'acide nitrique dissout à froid les cristaux sans les a chaud, ils en sont décomposés.

L'acide sulfurique concentré les dissout aisément avec leur rouge ; quand on étend d'eau la liqueur acide, elle la cipiter une matière résinoïde.

L'acide acétique dissout aisément les cristaux, même l'acide chlorhydrique ne les dissout bien qu'à l'aide de leur. Si on les chauffe avec de l'acide chlorhydrique ou s étendu, ils se transforment en terpinol.

Si l'on traite les cristaux par du gaz chlorhydrique, ils de l'eau, et se transforment en un bichlorhydrate solide 2 HCl, ayant la même composition que le camphre arti citron.

L'acide phosphorique anhydre les convertit en une huil distillation dédouble en térébène et en colophène.

Les dissolutions concentrées de potasse et de soude ne pa en aucune manière agir sur les cristaux ; mais elles les di quand elles sont étendues.

§ 1903. *Terpinol.* — Lorsqu'on ajoute une très-petite quantité acide sulfurique ou chlorhydrique à la solution des cristaux d'essence de térébenthine dans l'eau chaude, la liqueur devient laiteuse, et prend une odeur agréable quand on la chauffe davantage. Passe alors, avec les vapeurs d'eau, une matière huileuse particulière. Le liquide restant ne renferme plus une trace de cristaux; opérant avec l'acide sulfurique, on n'y trouve pas non plus de combinaison conjuguée. Quelques acides organiques, et même des sels acides, déterminent la même transformation que l'acide sulfurique ou chlorhydrique.

L'huile ainsi produite a une odeur qui rappelle celle des jacinthes et une densité de 0,852; elle bout[1] à 168°.

Composition : $2\,C^{20}H^{16}, 2\,HO = C^{40}H^{34}O^{2}$.

	Wiggers.			List.		Calcul.
Carbone. . .	83,16	83,03	82,65	82,95	83,01	82,75
Hydrogène. .	11,66	11,70	11,58	11,75	11,78	11,72
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	5,53
						100,00

Elle donne, avec le gaz chlorhydrique, le même chlorhydrate $C^{20}H^{16}$, 2 HCl, qu'on obtient avec l'hydrate d'essence de térébenthine.

Lorsqu'on la distille avec de l'acide sulfurique et du chromate de potasse, on obtient de l'acide acétique.

Dérivés chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques de l'essence de térébenthine.

§ 1904. L'essence de térébenthine non modifiée ou modifiée est susceptible de produire avec l'acide chlorhydrique trois combinaisons de composition différente :

Monochlorhydrate. . . $C^{20}H^{16}$, HCl,
Bichlorhydrate. . . . . $C^{20}H^{16}$, 2 HCl,
Sous-chlorhydrate. . . $2\,C^{20}H^{16}$, HCl.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique donnent des composés semblables.

§ 1905. *Monochlorhydrate*, dit camphre artificiel de térében-

[1] Ce point d'ébullition est si rapproché de celui de l'essence de térébenthine, qu'on ne peut s'empêcher de penser, malgré la concordance des résultats analytiques, que le terpinol de MM. Wiggers et List n'est peut-être qu'un isomère, mal desséché, de l'essence de térébenthine.

thine, $C^{20}H^{16}$, HCl. — Quand on fait passer du gaz chlorhyd dans l'essence de térébenthine, tantôt toute l'essence se pren masse, tantôt on n'obtient qu'un liquide fumant, tenant des taux en suspension. Les cristaux et le liquide présentent la m composition et les mêmes propriétés chimiques. La productio chlorhydrate liquide est favorisée par la chaleur ; si l'on op o°, on obtient un produit contenant plus de la moitié de son p de chlorhydrate solide ; à 100°, il ne se produit que du chlo drate liquide. Celui-ci est donc le résultat d'une altération m culaire que le carbure d'hydrogène, primitivement contenu l'essence, éprouve sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Le monochlorhydrate solide semble aussi se trouver en p quantité dans le liquide qui accompagne le bichlorhydrate a la saturation de l'essence de citron par le gaz chlorhydrique (B thelot).

α. *Monochlorhydrate solide*, dit aussi chlorhydrate de c phène ou de dadyle. Ce composé, découvert par Kindt[1], peut soler si on laisse égoutter le mélange épais provenant de la sa tion de l'essence de térébenthine par le gaz chlorhydriqu qu'on soumette ensuite les cristaux à l'action de la presse. O obtient purs par la cristallisation dans l'alcool bouillant. On aussi, après les avoir lavés à l'alcool froid, les mélanger avec la chaux vive en poudre, et les sublimer doucement au b marie.

Le monochlorhydrate de térébenthine se sublime sous la fo d'une poudre cristalline, sans forme déterminable. L'alcool le pose à l'état de cristaux transparents, souvent assez volumin Il fond à 115°, et bout à 165°, en se volatilisant et en émet des vapeurs chlorhydriques. Il est soluble dans 3 p. d'alcool est aussi fort soluble dans l'éther. Il se dissout également d l'essence de térébenthine et dans les huiles grasses.

Le pouvoir rotatoire du monochlorhydrate solide varie suiv l'essence avec laquelle il a été obtenu. Le monochlorhydrate qu obtient avec l'essence lévogyre, déviant de — 36°5, a un pou rotatoire égal à — 23°9. Les essences dextrogyres donnent monochlorhydrate déviant à droite. Le camphre artificiel du co merce est un mélange de plusieurs monochlorhydrates isomè

[1] Kindt (1804), *Journ. der Pharmac.*, de Trommsdorff, XI, 2, 132.

s d'un pouvoir rotatoire différent. (Le pouvoir rotatoire du
chlorhydrate solide n'est pas modifié par le contact de ce
avec l'acide chlorhydrique fumant, ni par sa dissolution dans
e acétique cristallisable.)

monochlorhydrate solide brûle avec une flamme verte sur les
s, en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique.

est à peine attaqué par l'acide nitrique fumant. On peut se
de cette propriété pour isoler le monochlorhydrate solide
atres combinaisons semblables qui sont complétement détruites
acide nitrique fumant ; si l'on opère dans une cornue, on voit
le monochlorhydrate se sublimer dans le col et dans le réci-
(Berthelot).

init néanmoins par être décomposé par l'acide nitrique bouil-
et met alors de l'acide chlorhydrique en liberté.

cide sulfurique concentré n'y agit pas à froid ; si l'on chauffe
lange, il se charbonne en développant de l'acide sulfureux.

n'est pas attaqué par une solution de potasse alcoolique et
lante. Il se sublime sans altération dans le gaz ammo-
e.

solution alcoolique n'est précipitée ni par le nitrate d'argent,
le nitrate mercurique.

est converti en essence quadrichlorée (modification γ) par
n prolongée du chlore.

rsqu'on fait passer sa vapeur sur de la chaux échauffée, elle
e du charbon, et donne la modification inactive γ (camphène)
ssence de térébenthine.

Monochlorhydrate liquide, chlorhydrate de peucyle ou bi-
ydrate de térébène. Il se produit, en même temps que le
chlorhydrate solide, par l'effet d'une altération molécu-
que le gaz chlorhydrique fait subir à l'essence de térében-

st un liquide visqueux, d'une densité de 1,017. Il n'est pas
é par une solution alcoolique de potasse. Il se comporte
e la modification solide lorsqu'on le fait passer en vapeur
la chaux échauffée.

vant M. Deville, il serait dénué de pouvoir rotatoire. Selon
rthelot, au contraire, l'essence lévogyre (— 36°5) donnerait
nochlorhydrate liquide dont le pouvoir rotatoire serait bien
nergique que celui du monochlorhydrate solide.

§ 1906. *Bichlorhydrate*, dit camphre de citron, chlorhydrate de citrène ou de citronyle, $C^{20}H^{16}$, 2 HCl. — On l'obtient, sous deux modifications, avec les essences de térébenthine, de citron, d'élémi, de gomart, de carvi.

α. *Bichlorhydrate solide*. Il se forme en abondance, suivant M. Berthelot, lorsqu'on abandonne pendant un mois une couche d'essence de térébenthine à la surface d'une solution aqueuse saturée d'acide chlorhydrique.

Le même bichlorhydrate se produit aussi si l'on dissout l'essence de térébenthine dans l'alcool, l'éther ou l'acide acétique, et qu'on sature la solution par l'acide chlorhydrique gazeux.

Suivant M. Deville, il se produit également lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique sur l'hydrate d'essence de térébenthine[1].

Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique dans l'essence de citron, il se produit du bichlorhydrate solide, ainsi que du bichlorhydrate liquide.

Le bichlorhydrate solide forme de petits prismes droits rectangulaires, quelquefois très-aplatis; son odeur est aromatique et rappelle celle du thym. Il fond vers 41° (Blanchet et Sell; à 44°, Deville; entre 42 et 44°, Berthelot). Il est soluble dans l'alcool; la solution n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau ou de l'alcool, il donne du terpinol et de l'acide chlorhydrique.

Soumis à la distillation, il dégage beaucoup d'acide chlorhydrique; le produit, étant rectifié sur la chaux, constitue un hydrocarbure (citrène) qui ne donne ni chlorhydrate solide avec le gaz chlorhydrique, ni hydrate cristallisé avec un mélange d'alcool et d'acide nitrique.

Une solution alcoolique de potasse le décompose entièrement par une ébullition prolongée.

Traité par le potassium, le bichlorhydrate (produit par les cristaux d'hydrate de térébenthine) donne naissance à une huile qui présente l'odeur et la composition de l'essence de citron. Si on fait la décomposition à la température la plus basse possible, le pro-

[1] Suivant M. List, le composé qu'on obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate d'essence de térébenthine ne présenterait pas tout à fait les mêmes caractères que le bichlorhydrate d'essence de citron : le premier composé serait toujours en tables rhombes, fort solubles dans l'alcool froid, fusibles à 50° et se concrétant à 46°, tandis que le camphre de citron se présenterait en lames minces allongées, peu solubles dans l'alcool.

t a dans son odeur un peu de cette suavité qui appartient au e de citron; si, au contraire, on a fait souvent bouillir la tance encore chlorhydratée, et que la décomposition s'effectue ement et à une température élevée, l'odeur du produit est t celle de l'hydrocarbure résultant de l'action de la chaux sur chlorhydrate (Deville).

ivant M. Berthelot, le liquide qu'on obtient en saturant par le chlorhydrique l'essence de térébenthine dissoute dans l'alcool acide acétique, serait une combinaison définie de monochlor- te et de bichlorhydrate : $2(C^{20}H^{16}, HCl) + C^{20}H^{16}, 2HCl$. eurs le monochlorhydrate se combine directement avec le lorhydrate en le liquéfiant.

Bichlorhydrate liquide, chlorhydrate de citrilène. C'est un de très-altérable qui se produit, en même temps que le bi- hydrate solide, lorsqu'on sature l'essence de citron par du chlorhydrique.

1907. *Sous-chlorhydrate*, dit chlorhydrate de térébène, H^{16}, HCl. — On l'obtient en faisant passer du gaz chlorhy- e dans la modification inactive α (térébène) de l'essence de enthine. C'est une huile très-fluide, d'une densité égale à 0,902 , et dont l'odeur a quelque chose de camphré (Deville).

1908. *Monobromhydrate*[1], $C^{20}H^{16}$, HBr. On en connaît deux ifications, l'une solide, l'autre liquide.

En faisant passer de l'acide bromhydrique dans l'essence de enthine jusqu'à saturation complète, en ayant soin de re- ir à 0°, on obtient des cristaux de monobromhydrate (*brom- rate de camphène*), qui possèdent l'odeur, l'aspect et la forme cristaux de monochlorhydrate, et qui dévient à gauche les ons de lumière polarisée.

Leur dissolution alcoolique se colore en rouge par le séjour à r.

Les cristaux précédents nagent dans une liqueur (*bibromhy- e de térébène*), dénuée de pouvoir rotatoire et d'une densité 1,279 à 21°. Il est très-difficile de séparer entièrement les cris- x de cette liqueur.

Le monobromhydrate liquide se conserve sans altération à l'air.

Sous-bromhydrate, dit monobromhydrate de térébène, $2C^{20}H^{16}$,

[1] DEVILLE (1837). *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXXV, 45, 51.

HBr. — Il s'obtient avec le gaz bromhydrique et le térébène enlève l'excès d'acide en filtrant le produit sur de la craie. C'est liquide incolore, d'une densité de 1,021 à 24° (Deville).

§ 1909. *Monoiodhydrate*[1], dit iodhydrate de camphène, C HI. — On l'obtient en faisant passer de l'acide iodhydrique l'essence de térébenthine; on filtre le produit sur de la craie, le débarrasser de l'excès d'acide. C'est un liquide d'une den 1,5097 à 15°; il dévie le plan de polarisation à gauche. Il pose pas de cristaux par le refroidissement à 0°.

Il se décompose très-vite à l'air en se colorant et en dépo l'iode. La potasse lui enlève peu à peu son acide, mais la d position n'est jamais complète, même après plusieurs distill

Une légère chaleur suffit déjà pour l'altérer; il se colore dégage de l'acide iodhydrique, et donne à la distillation un très-dense.

Sous-iodhydrate, dit monoiodhydrate de térébène, 2 C[illegible] — On l'obtient en faisant passer du gaz iodhydrique dans l bène. C'est un liquide dense, sans pouvoir rotatoire, qui se rapidement à l'air.

Dérivés chlorés et bromés de l'essence de térébenthine.

§ 1910. Le *dérivé bichloré*, $C^{20}H^{14}Cl^2$, se produit par la di tion du dérivé quadrichloré sur une solution de potasse. C'e liquide d'une densité de 1,137 à 20°. Distillé seul, il se décom en donnant du monochlorhydrate de térébenthine liquide, d cide chlorhydrique et un résidu de charbon.

Le *dérivé quadrichloré*, $C^{20}H^{12}Cl^4$, se présente sous plusieurs difications.

α. L'essence de térébenthine absorbe le chlore, en s'échau considérablement et en développant de l'acide chlorhydrique finit par obtenir un liquide visqueux (*chlorure d'essence*), i lore, d'une odeur particulière camphrée, et d'une saveur sucré amère en même temps. Sa densité est de 1,36. La rotation d produit chloré est remarquable en ce qu'elle s'exerce à dro tandis que l'essence qui sert à le produire dévie à gauche.

Il se décompose par la chaleur, en donnant beaucoup de

[1] Deville (1837), *loc. cit.*

lorhydrate de térébenthine solide (ayant le même pouvoir ro-
re que le monochlorhydrate obtenu par le gaz chorhydrique),
acide chlorhydrique, de l'essence bichlorée, et un résidu de
bon.

Le térébène s'échauffe considérablement au contact du
re gazeux; si l'on a soin de refroidir la matière, on obtient
quide (*chlorotérébène*) incolore et visqueux, d'une densité de
à 15°. Soumis à l'action d'une chaleur ménagée, il noircit,
e beaucoup d'acide chlorhydrique et laisse distiller une
e quantité d'une liqueur, tantôt incolore, tantôt colorée en
ou en bleu, suivant que la distillation est plus ou moins ra-
Ce liquide est un mélange de substance non altérée, de dérivé
oré, et de monochlorhydrate liquide.

L'action du chlore sur le monochlorhydrate de térébenthine
est très-lente; on obtient d'abord un liquide qui finit par
nsformer en un corps cristallisable (*chlorocamphène*), d'une
faible, rappelant la pomme reinette et ayant tout à fait l'as-
du monochlorhydrate employé; en même temps il se produit
coup d'acide chlorhydrique.

s cristaux fondent, sans se volatiliser, entre 110 et 115°; leur
té est égale à 1,5 à 8°. Ils n'ont pas de pouvoir rotatoire. Si
s chauffe graduellement, ils dégagent de l'acide chlorhydri-
en donnant un mélange d'huile chlorée et de monochlorhy-
de térébenthine solide.

1911. Le *dérivé quadribromé*, $C^{20}H^{12}Br^4$, se produit par l'ac-
du brome sur l'essence de térébenthine et sur le térébène. On
ent, dans les deux cas, un liquide visqueux, d'une densité de
à 20°. Celui qui se produit avec l'essence, dévie le plan de po-
tion à droite.

umis à la distillation, il se décompose en donnant du brome
e et un résidu de charbon.

Dérivés par oxydation de l'essence de térébenthine.

§ 1912. *Oxyde de térébenthine*[1], $C^{20}H^{16}O^2 + 2\,HO$. — Pour ob-
ir ce corps, on renverse sur l'eau un ballon rempli aux quatre
quièmes de gaz oxygène, et l'on y introduit de l'essence de téré-

[1] SOUBEIRAN (1851), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIII, 66.

benthine en quantité suffisante pour qu'elle forme dans le b une couche d'un demi-centimètre à peu près. On expose en l'appareil à l'action de la lumière directe. Bientôt on voi former, sur la surface interne du ballon non mouillée par l'e petites aiguilles dont la quantité augmente peu à peu; en m temps on voit le liquide s'élever dans le ballon, qui se remp si l'on n'avait pas soin de disposer l'appareil de manière à y rentrer de l'air à mesure que l'absorption s'effectue. Pour dé le produit cristallin, on soulève le ballon, et, après avoir écouler l'eau et l'essence non transformée, on y verse un pe cool qui dissout rapidement les cristaux. On laisse évaporer l lution, et on purifie les cristaux par des cristallisations réitérée l'alcool et dans l'eau.

Ce corps n'a pas d'odeur; il est soluble dans l'alcool, l'éth l'eau. Sa solution aqueuse et bouillante le fournit en longs pr disposés en étoiles.

Il se décompose par l'ébullition avec de l'eau aiguisée d sulfurique, en donnant un produit volatil, ayant une ode quante qui rappelle celle de l'essence de térébenthine et du phre [1].

§ 1913. *Acide térétinique*[2], $C^{18}H^{14}O^{10}$ (?) — Quand on ch doucement l'essence de térébenthine avec du massicot, elle se c en absorbant beaucoup d'oxygène; peu à peu elle se décolo nouveau, et alors on trouve au fond du vase un précipité jau volumineux. On jette le précipité sur un filtre, et on l'épuis l'alcool bouillant, jusqu'à ce que ce liquide ne soit plus troubl l'eau; on dessèche le précipité, et on le décompose, dans un t par de l'hydrogène sulfuré; l'alcool extrait alors du produi corps résinoïde dont la solution réagit acide, et qui dépose, l'évaporation spontanée au soleil, de petits groupes de cri blancs et déliés. Si l'on évapore trop brusquement, on n'ob qu'une masse brune et visqueuse, sans apparence cristalline.

Les cristaux ont donné à l'analyse :

[1] Suivant M. Pelouze, le camphre liquide de Bornéo, qui présente la même comp que l'essence de térébenthine, s'oxyde très-rapidement lorsqu'on l'abandonne à lui dans des vases mal fermés, en se transformant en un corps $C^{20}H^{16}O^{4}$. Ce pro serait-il pas le même corps que les cristaux de M. Sobrero?

[2] Wuttin et Kolbe, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLI, 295.

	Kolbe.		$C^{18}H^{14}O^{10}$.
Carbone. . . .	54,32	53,26	53,46
Hydrogène. . .	6,97	6,93	6,93
Oxygène. . . .	»	»	39,61
			100,00

solution alcoolique des cristaux précipite la plupart des solu- métalliques, et est également précipitée par l'eau; un excès ol dissout les précipités.

re les cristaux précédents, il se produit aussi de l'acide for- par l'action du massicot sur l'essence de térébenthine. Il pa- t, d'après cela, que cette essence se dédouble de la manière te :

$$C^{20}H^{16} + 7\ O^2 = C^{18}H^{14}O^{10} + C^2H^2O^4.$$

Ess. de térébenth. Ac. térébentin. Ac. formiq.

914. *Produits de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de té- hine.* — L'action de l'acide nitrique sur l'essence de térében- est fort énergique.

ivant M. Rabourdin, lorsqu'on fait réagir 500 gr. d'acide ni- e étendu de son volume d'eau sur environ 200 gr. d'essence, s successivement, on obtient une résine jaune, de l'acide que, du quadroxalate d'ammoniaque, et un résidu brun et eux. Avec l'acide nitrique concentré du commerce, la réac- est extrêmement tumultueuse, et il faut avoir soin de n'y mettre peu d'essence à la fois, car, sans cela, il peut y avoir de véri- s détonations; les produits sont : une résine jaune, de l'acide que, et de l'*acide térébique* (§ 1922) qu'on trouve dans les -mères.

. Émile Kopp[1] a fait la remarque que l'essence de térébenthine e surtout beaucoup d'acide oxalique, lorsque l'acide nitrique lequel on la traite contient de l'acide chlorhydrique; un sem- le acide nitrique impur ne fournit presque pas d'acide térébique. 'après mes expériences[2], la résine qui se produit par l'action 'acide nitrique sur l'essence de térébenthine se compose de principes dont l'un se dissout complétement dans l'ammo- ue avec une couleur rouge, et en est précipité par les acides à

. Kopp, *Compt. rend. des trav. de Chim*, 1849, p. 153.
ERHARDT, *Traité de Chim. organ. de M. Liebig*, édit. franç. II, 316.

l'état de flocons jaunes. L'analyse a donné pour cette résine ac 58,73—58,32 carbone, 5,65—5,88 hydrogène, et 35,62—3 azote et oxygène. L'autre principe qui l'accompagne est inso dans l'ammoniaque et dans les alcalis fixes. Ces deux résines p sent contenir les éléments de l'acide hyponitrique. Su M. Chautard, elles donnent de la toluidine (§ 1820) par la d lation avec la potasse.

M. Cailliot[2] indique qu'en faisant bouillir de petites qua d'essence de térébenthine avec un grand excès d'acide ni étendu de son poids d'eau, on obtiendrait : une matière neuse, composée de trois résines non azotées, différant par solubilité dans l'eau et l'ammoniaque; une eau-mère acide tenant de l'acide *téréphtalique*, $C^{16}H^{6}O^{8}$, blanc pulvérulent, inso dans l'eau, l'alcool et l'éther, isomère de l'acide phtalique; d *cide térébenzique*, $C^{14}H^{7}O^{4}$(?), fusible à 169°, se sublimant co l'acide benzoïque; de l'*acide téréchrysique*, $C^{12}H^{6}O^{4}$, orang cristallisable et extrêmement soluble dans l'eau. Les expéri sur lesquelles s'appuient ces données me paraissent loin d concluantes, et auraient besoin d'être reprises.

Il est probable que l'essence de térébenthine, avant de do ces produits, passe d'abord à l'état de résine, $C^{40}H^{30}O^{4}$ (colopha celle-ci du moins donne des produits semblables. Voy. § 1 *Dérivés par oxydation des résines de térébenthine.*

Résines de térébenthine.

Composition : $C^{40}H^{30}O^{4} = C^{40}H^{29}O^{3}, HO$.

§ 1915. La résine[3] qui est contenue dans la térébenthine e

[1] Cette résine acide paraît être la même que l'acide azomarique (§ 1921).

[2] Cailliot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXI, 27.

[3] Voy. sur les résines de térébenthine et sur d'autres résines semblables : — Bou Lagrange et A. Vogel, *Ann. de Chimie*, LXXII, 72. — Pelletier, *Journ. de P* LXXIX, 275. *Ann. de Chimie*, LXXIX, 90; LXXX, 38. *Bullet. de Pharm.*, III, IV, 502. — Braconnot, *Ann. de Chimie*, LXVIII, 19 et 66. — Bonastre, *Jour Pharm.*, IX, 178; X, 1; XII, 492. — Unverdorben, *Ann. de Poggend.*, VII et 407; XI, 28, 230 et 293; XIV, 116. — Berzélius, *Ann. de Poggend.*, X, XII, 419; XIII, 78. — Blanchet et Sell, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, VI, 269. Trommsdorff, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XIII, 169. — Liebig, *ibid.*, XIII, 1 H. Rose, *Ann. de Poggend.*, XXIII, 33; XLVIII, 61; LIII, 365; et en extrait, *der Chem. u. Pharm.*, XIII, 174; XXXII, 297; XL, 307. — H. Hess, *Ann. Chem. u. Pharm.*, XXIX, 135. — Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXV, LXXII, 383. *Compt. rend. des trav. de Chimie*, 1846, p. 57. *Ann. de Chim. e Phys.*, [3] XXII, 459.

at de l'oxydation de l'huile essentielle renfermée dans ce suc, isente les caractères d'un acide :

$$2\,C^{20}H^{16} + 3\,O^{2} = C^{40}H^{30}O^{4} + 2\,HO.$$

Ess. de téréb. Résine de téréb.

vant M. Laurent, la résine acide qui est naturellement con- dans la térébenthine du pin maritime se modifie légèrement chaleur sans changer de composition, et diffère par certains ères des résines fournies par la colophane. M. Laurent donne n d'*acide pimarique* à l'acide résineux naturel; Unverdorben a n longtemps désigné sous les noms d'*acide sylvique* et d'*acide* les deux résines isomères dont se compose la colophane. me ces trois isomères ne diffèrent pas par leurs caractères ques, il me semble préférable de les distinguer par les lettres es α, β et γ; nous appellerons donc

ne α, l'acide pinique, ou résine amorphe de la colophane; ne β, l'acide sylvique, ou résine cristallisable de la colophane; ne γ, l'acide pimarique, ou résine cristallisable naturelle- ent contenue dans la térébenthine.

916. *Résine* α, dite aussi acide pinique ou acide pimarique be. — Elle constitue la partie principale de la colophane. e produit, avec le temps, par l'effet d'une transposition ulaire que la resine γ éprouve sous l'influence de la lumière e (Laurent).

extrait la résine α de la colophane en la traitant à froid par lcool de 72 centièmes, où la résine α se dissout de préférence ésine β. La portion dissoute par l'alcool froid, étant précipitée ne solution alcoolique d'acétate de cuivre, donne un sel d'où etire la résine α au moyen d'un acide quelconque. L'acétate ivre ne précipite pas la trace de résine non acide que ren- aussi la colophane, outre les résines acides α et β.

résine α est amorphe et ressemble tout à fait à la colophane. st insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool, l'é- les huiles essentielles et les huiles grasses. Elle fond par la ur et se décompose à une température élevée. [La colophane e, à la distillation sèche de l'eau, du colophène, une autre plus volatile (térébène?), des produits empyreumatiques et sidu de charbon (Deville)].

résine α a donné l'analyse :

	Blanchet et Sell[1].		Laurent.	Ca
Carbone.	78,9	78,2	78,5	79
Hydrogène. . . .	10,0	10,2	9,6	9
Oxygène.	»	»	»	10
				100

A chaud, la résine α déplace l'acide carbonique des ca dans les mêmes circonstances, elle déplace aussi les acid la solution de leurs savons dans l'alcool.

§ 1917. *Résine* β, dite aussi acide sylvique ou acide pyro — Elle se produit par l'action de la chaleur sur la résine

Si l'on chauffe dans une cornue munie d'un récipient u de grammes de résine γ, en faisant le vide dans l'ap distille de la résine β qui se fige en grande partie dans la par cette opération, la résine γ ne change pas de composit elle devient bien plus soluble dans l'alcool. On peut o très-beaux cristaux en faisant dissoudre dans l'alcool bo résine distillée dans le vide; par le refroidissement, et n core par l'évaporation spontanée dans un vase un peu p se dépose des groupes de cristaux qui ont la forme de tables melles triangulaires, dont les côtés ont deux ou trois lign gueur. [Pour obtenir cet acide, il n'est pas nécessaire

[1] Colophane (mélange de résine α et de résine β) déposée dans l'éther.

[2] M. Baup (*Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXI, 108) a extrait de la col çaise un *acide pinique*, cristallisé en lames triangulaires solubles dans 4 p. de la résine de *Pinus Abies* un *acide abiétique*, cristallisé en tables carré dans 7,5 p. d'alcool de 88 centièmes à 14°. Il est probable que ces composé tiques à la résine β de térébenthine.

Il en est probablement de même de l'*acide abiétique* de M. Cailliot.

Ce dernier chimiste (*Journ. de Pharm.*, XVI, 436) désigne sous le nom une résine neutre, extraite par lui de la térébenthine de Strasbourg et du Ca térébenthine étant distillée avec de l'eau, et le résidu étant repris par l'alcoo obtient une liqueur qui dépose l'abiétine, par l'évaporation spontanée, sous pyramides allongées, à base rectangulaire. L'alcool extrait aussi une certai d'acide abiétique. Pour séparer ces deux corps, on évapore à siccité la sol lique, on fait bouillir le résidu résineux avec le double de son poids d'une carbonate de potasse, on décante la lessive alcaline, et on délaye le résidu c biétine et d'abiétate de potasse dans 30 fois son poids d'eau; l'abiétine se s à l'état cristallin, tandis que l'abiétate de potasse reste en dissolution.

L'abiétine est sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'a tout bouillant, soluble dans l'acide acétique concentré, l'éther et l'huile de le déposent à l'état critallisé. Il fond par la chaleur et se prend par le refroidi une masse cristalline. La potasse y est sans action.

L'analyse de l'abiétine n'a pas été faite.

urent, de faire la distillation dans le vide : on peut opérer
ı pression ordinaire, mais alors le produit est mêlé d'un peu
: (colophène ?), dont la proportion est d'autant plus abon-
qu'on a opéré sur une plus grande quantité de matière].
peut aussi extraire la résine β de la colophane, en broyant
i et en la lavant à plusieurs reprises avec de l'alcool, à la tem-
re ordinaire, pour dissoudre la résine incristallisable α. On fait
r le résidu avec de l'alcool, et l'on abandonne la liqueur à
allisation ; on obtient ainsi des cristaux mêlés d'un sirop jau-
qu'on enlève en agitant rapidement le produit avec de l'alcool.
ant Trommsdorff, la résine β cristallise, dans une solution
que moyennement concentrée, sous la forme de grosses ta-
ombes, réunies en faisceaux et ordinairement très-minces.
Unverdorben, on l'obtiendrait en prismes rhomboïdaux,
és par un sommet à 4 faces. Enfin, d'après M. Laurent, qui
aminés avec attention, les cristaux de la résine β ne se pré-
: pas sous la forme de tables quadrilatères, mais bien sous
: tables triangulaires ; quelquefois les côtés de ces tables ont
trois lignes de longueur ; la face qui correspond à la base
ngle est inclinée, et les deux autres côtés du triangle sont
cés par deux facettes ; l'angle sommet est légèrement tronqué.
ésine β est incolore, transparente, fusible[1] à 125° environ, in-
dans l'eau, très-soluble dans l'éther, soluble dans 8 à 10
ı poids d'alcool. Elle se dissout également dans l'acide acé-
oncentré, dans le naphtè, et dans l'essence de térébenthine.
'elle a été fondue, elle se comporte avec l'alcool comme
ıe γ, c'est-à-dire qu'elle se dissout d'abord dans son poids
l, et qu'elle s'en précipite au bout de quelques secondes
ıt).
a donné à l'analyse.

	H. Trommsdorff.		Liebig.	H. Rose.			Laurent.		$C^{40}H^{30}O^{4}$.
ne. .	78,56	78,88	78,65	78,0	78,2	78,9	78,5	78,4	79,47
ène.	9,81	9,79	9,82	9,9	10,0	10,0	9,9	9,9	9,93
ne. .	»	»	»	»	»	»	»	»	10,60
									100,00

nt M. Laurent, on peut distiller la résine β plusieurs fois
, en ne l'altérant que très-peu.

[1] M. Woehler (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLI, 155), l'acide sylvique fond à 140°, et se transforme par la fusion en une modification qui, de nouveau fond déjà entre 90° et 100°.

Si l'on abandonne à elle-même pendant quelques semain solution alcoolique de résine β, elle donne ensuite, par l'éva tion, une masse gluante et incristallisable, fusible au bain-

La solution alcoolique de la résine β n'est pas troublée p moniaque aqueuse; celle-ci dissout la résine précipitée p de sa solution alcoolique. La potasse aqueuse produit le effet; mais, le résinate de potasse étant peu soluble dans u de potasse, ce sel se précipite par l'addition d'une plus quantité de potasse et d'eau à la solution potassique de la

§ 1918. *Résine* γ, dite aussi acide pimarique. — Pour l'o on traite le galipot à froid par un mélange de 6 p. d'alcool d'éther, de manière à enlever la plus grande partie de l'esse dissout le résidu dans l'alcool bouillant, et l'on abandonn lution dans un endroit peu aéré. Au bout de deux ou trois j se forme au fond du vase une croûte dont l'épaisseur au peu à peu; il faut la retirer avant que tout l'acide se dé la lave une fois avec de l'alcool froid, et on la fait redissou l'alcool bouillant. La résine γ se dépose alors à l'état de pur eaux-mères alcooliques abandonnent le restant de cet ac la forme d'une poudre blanche et cristalline.

Cet acide résineux peut aussi se préparer avec la colop Bordeaux; on la pulvérise, on la traite à froid par l'alcool dissout le reste dans l'alcool bouillant.

Il se présente en masses ou en croûtes cristallines, tu leuses, d'une blancheur éclatante, hérissées de cristaux tel serrés les uns contre les autres, qu'il est presque impossib reconnaître la forme. Lorsqu'on fait cristalliser sur le port du microscope une goutte de l'acide dissous dans beauco cool, on voit d'abord se former des ellipses qui deviennent peu des octogones ou des rectangles légèrement tronqués angles; finalement on n'a que des rectangles ou des prisme rectangulaire, passant quelquefois au prisme à six pans, s difications (Laurent). Il est très-soluble dans l'éther; l'a

[1] Un semblable produit (*acide oxysylvique*), desséché dans le vide, a d nalyse.

	H. Rose.	
Carbone. . .	73,8	73,4
Hydrogène. .	8,9	8,8
Oxygène. . .	»	»

out, à la température de 18° environ, la dixième partie de son ds; si l'alcool est bouillant, il peut en dissoudre au moins un ds égal au sien. La solution alcoolique est précipitée par l'eau. l n'entre en fusion que vers 125°, mais il peut descendre à une pérature beaucoup plus basse avant de se solidifier complète-nt; ainsi à 120°, il est visqueux, à 90°, très-épais, à 80° mou; à il se laisse encore comprimer, et à 68° enfin il est solide. Lors-on prolonge la fusion sans élever la température, la matière olore peu à peu et brunit.

Lorsque cet acide a été fondu, il se comporte avec l'alcool d'une ière singulière : qu'on en triture un gramme dans un mortier, qu'on y verse un gramme d'alcool à la température de 17 , en continuant la trituration ; l'acide résineux se dissoudra ra-ment. Si l'on verse immédiatement la dissolution dans un verre, out de quelques secondes, on la verra se troubler par la pré-e de petits cristaux elliptiques de résine γ. Ce phénomène n'est dû à l'évaporation de l'alcool ; car si, dès que la dissolution est orée, on y verse 3 à 4 fois plus d'alcool, l'acide résineux con-era de cristalliser, et pour le redissoudre, il faudra y ajouter iron dix fois son poids d'alcool. On voit ainsi que la fusion con-it l'acide résineux en une modification isomère, mais qui peut ment revenir à son premier état.

La résine γ a donné à l'analyse :

	Laurent.	$C^{40}H^{30}O^{4}$.
Carbone	78,57	79,47
Hydrogène . . .	9,72	9,93
Oxygène.	»	10,60
		100,00

Par la distillation dans le vide, la résine γ se transforme en ré-e β (acide sylvique).

Avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, la résine γ donne sels solubles dans l'alcool.

Sa solution alcoolique, versée dans les solutions alcooliques chlorures de calcium, de baryum, de strontium et de magné-um, n'y forme pas de précipité ; mais il s'en produit par l'addi-on d'un peu d'ammoniaque.

Lorsqu'on verse la solution alcoolique et bouillante de la résine ns des solutions alcooliques et bouillantes d'acetate de cuivre,

de plomb ou d'argent, il ne se forme pas de précipité immédiatement, mais peu à peu la liqueur se trouble, et il s'y dépose des sels non cristallisés.

§ 1919. *Distillation sèche des résines de térébenthine*[1]. — Lorsqu'on distille la colophane dans une cornue à feu nu et un peu vivement, on recueille, suivant M. Deville, de l'eau, une grande quantité de colophène[2], et un autre hydrocarbure plus fluide (térébène?) tandis que la cornue retient un résidu charbonneux. Le produit brut de la distillation est encore mêlé de colophane et de produits empyreumatiques.

L'action d'une chaleur très-élevée sur les résines de térébenthine donne des produits différents. Lorsqu'on distille la colophane à la chaleur rouge, dans des appareils à gaz, il passe outre les hydrocarbures gazeux, environ 30 p. c. d'une huile brune ou noire et qui est connue dans le commerce sous le nom de *brai sec*. Ce produit, soumis à des distillations fractionnées, donne plusieurs hydrogènes carbonés; entre 130 et 160°, on recueille un produit qui a reçu des fabricants le nom de *vive essence;* à 160° la distillation présente un temps d'arrêt, la température du liquide s'élève rapidement, et à 280° la distillation reprend vivement. Le produit qu'on obtient alors est encore une huile que les fabricants désignent sous le nom d'*huile fixe*, en raison de sa faible volatilité comparée à la volatilité de la vive essence. Dans l'intervalle qui sépare la production des deux huiles, il se sublime une certaine quantité de naphtaline (§ 1697); la même substance se trouve en dissolution dans les dernières portions de vive essence et se dépose dans les dernières portions d'huile fixe, lorsqu'elles sont soumises à l'action du froid. Pendant la distillation de l'huile fixe, la température continue à s'élever jusqu'à 350°. Il passe alors une matière qui se fige dans les récipients. Celle-ci, dite *matière grasse*, est d'un brun noirâtre ou bleuâtre; lorsqu'elle a passé, il ne reste plus dans la cornue qu'un charbon brillant.

Suivant MM. Pelletier et Walter, la vive essence est un mélange de deux huiles. Elle contient un hydrocarbure, le *rétinnaphte* $C^{20}H^{8}$, bouillant à 108°: c'est la substance que nous avons déjà décrite sous le nom de *toluène* (§ 1811). Elle renferme également

[1] Fremy, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIX, 11. — Pelletier et Walter, *ibid.*, LXVII, 269. — Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.*, (3) LXXV, 69.

[2] La résinerine de M. Fremy est probablement le même corps, incomplétement purifié.

rétinnyle, $C^{18}H^{12}$, bouillant à 150°, et isomère du *cumène* 835).

huile fixe donne, par un grand nombre de rectifications, un ième hydrocarbure, le *rétinole*, oléagineux, sans odeur ni sa- bien sensible, d'une densité de 0,9 à l'état liquide, et ta- t le papier à la manière des corps gras. Cet hydrocarbure bout 8° environ ; la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 7,11, donné à l'analyse :

	Pellet. et Walter.		$C^{64}H^{32}$(?)
Carbone. . . .	91,22	91,15	92,3
Hydrogène. . .	7,76	8,11	7,7
	98,98	99,26	100,0

. Pelletier et Walter représentent cet hydrocarbure par les ts $C^{64}H^{32}$ qui manquent de contrôle. (La densité de vapeur ée est égale à 7,29, c'est-à-dire plus forte que le nombre é par l'expérience.)

rétinole dissout à chaud le soufre et l'iode. Il absorbe plu- gaz, et particulièrement le gaz acide sulfureux dont il prend urs fois son volume. Il n'est pas attaqué par les alcalis. Le le transforme à chaud en une masse épaisse, avec dégage- d'acide chlorhydrique. L'acide nitrique l'attaque rapidement nd en produisant un liquide oléagineux.

nt à la matière grasse qui passe en dernier lieu à la distilla- sèche de la colophane, elle consiste principalement en *méta- line* (§1725 b) dissoute ou en suspension dans une certaine tité de rétinole.

Dérivés métalliques des résines de térébenthine. Résinates.

1920. Les résines de térébenthine représentent des acides mo- siques ; les résinates neutres renferment :

$$C^{40}H^{29}MO^{1} = C^{40}H^{29}O^{1}, MO.$$

n obtient les résinates : en dissolvant les résines dans les alca- en précipitant la solution alcoolique des acétates par une solu- alcoolique de résine, dissolvant le précipité dans l'éther, et ipitant la solution par de l'alcool de 80 centièmes, qui retient solution l'excès d'acide résineux ; en précipitant un résinate in par une autre solution métallique.

es résinates sont en général solubles dans l'éther.

Le *sel de potasse* de la résine α est amorphe et soluble dans l'
il se dissout également dans l'alcool; il est insoluble dans l'ess
de térébenthine et l'huile d'olive. Sa solution aqueuse est p
pitée par un excès de potasse caustique.

Le sel de la résine β forme, suivant Unverdorben, des aig
lanugineuses peu solubles dans l'eau, peu solubles dans l'a
froid, assez solubles dans l'alcool bouillant.

Le *sel de soude* α ressemble au sel de potasse; le sel β est cri
lisable.

Le *sel de baryte* α s'obtient sous la forme d'une poudre jau
par le mélange d'une solution de chlorure de baryum et d'un
lution aqueuse de résinate de potasse α; il fond dans l'eau e
masse emplastique; il est peu soluble dans l'eau, insoluble
l'alcool, fort soluble dans l'éther.

Le *sel* β forme des flocons blancs, solubles dans l'alcool a
et bouillant.

Le *sel de strontiane* α ressemble au sel de baryte.

Le *sel de chaux* α est peu soluble dans l'eau et l'alcool, fo
luble dans l'éther et l'essence de térébenthine. Le sel β co
des grains cristallins et brillants, solubles dans l'alcool absol

Le *sel de magnésie* α s'obtient sous la forme d'un précipité
par le mélange du sulfate de magnésie avec une solution de
nate de potasse. Il est peu soluble dans l'eau, insoluble dan
cool, fort soluble dans l'éther.

Le sel β est résineux, fort soluble dans l'alcool, l'éther et
sence de térébenthine.

Le *sel d'alumine* α se précipite quand on ajoute de l'alun a
sinate de potasse; il est fusible, insoluble dans l'eau et l'alco
luble dans l'éther.

Le *sel de zinc* α se précipite à l'état floconneux par le m
du résinate de potasse avec le sulfate de zinc; il est insoluble
l'eau et l'alcool, mais soluble dans l'éther.

Le sel β ressemble au résinate de chaux β et se dissout
l'alcool.

Le *sel de nickel* α est un précipité vert, fort soluble dans l'
et l'essence de térébenthine.

Le *sel de cobalt* α est un précipité bleu, devenant gluant à
et soluble dans l'éther.

Le *sel de cuivre* α est un précipité vert qu'on obtient en m

t une solution d'acétate de cuivre, dans l'alcool de 65 centièmes
me quantité insuffisante d'une solution alcoolique de résine α;
issout le précipité dans l'éther et on le fait bouillir avec de
ol de 80 centièmes, qui laisse le résinate à l'état insoluble. Ce
t insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool absolu,
oluble dans l'éther, l'essence de térébenthine et les huiles
es.

e sel β renferme $C^{40}H^{29}CuO^4$. Lorsqu'on mélange de l'acétate
ivre, dissous dans l'alcool de 60 centièmes, avec une solu-
alcoolique de résine β, de manière à maintenir le sel de
e en excès, il se produit un précipité volumineux d'un bleu
qui renferme, à 100°, 11,2 à 11,8 p. c. d'oxyde de cuivre
mmsdorff; d'après le calcul 12 p. c.). Ce précipité est soluble
l'alcool.

sel ferreux α constitue un précipité blanc, fort soluble dans
r; sa solution s'oxyde promptement à l'air. Le sel β est sem-
e.

sel ferrique α et β est un précipité amorphe, peu soluble dans
ol, fort soluble dans l'éther.

sel de manganèse α est pulvérulent et se prend dans l'eau
ante en une masse résinoïde; il est insoluble dans l'eau et
ol, mais soluble dans l'éther.

sel β est fort soluble dans l'alcool absolu; la solution inco-
brunit promptement au contact de l'air.

sel d'étain (stannique) α forme des flocons gris jaunâtres in-
bles dans l'eau, l'essence de térébenthine et les huiles grasses,
bles en partie dans l'alcool et l'éther.

sel de plomb des résines α, β et γ renferme $C^{40}H^{29}PbO^4$.

solution alcoolique de la résine α donne, avec l'acétate de
mb, un précipité blanc, insoluble dans l'alcool, peu soluble
l'éther, mais soluble dans l'essence de térébenthine et dans
uiles grasses.

uivant M. Rose, la solution de la résine β dans l'alcool donne,
une solution alcoolique d'acétate de plomb, un précipité blanc
cristallin, insoluble dans l'alcool, fusible à une douce chaleur.
Laurent donne une indication différente : Selon ce chimiste,
qu'on verse une solution de résine β alcoolique, bouillante et éten-
dans une solution alcoolique bouillante et très-peu concentrée
étate de plomb, il ne se forme pas de précipité immédiatement;

mais peu à peu on voit se déposer de longues aiguilles très-fi qui sont des prismes à 4 pans terminés par des pyramides ou des biseaux très-aigus. (C'est ce caractère qui, suivant M. rent, distingue la résine β de la résine γ.)

Le résinate de plomb γ est blanc; il fond comme une résin se solidifie, par le refroidissement, en une masse jaune et tra rente. Par la distillation, il donne de l'eau, une huile épaiss luble en partie dans la potasse. La portion insoluble est liqui

Ces trois résinates de plomb ont donné à l'analyse :

	H. Rose.			Laurent.		
	α	β	β	β	γ	Calcul.
Oxyde de plomb. . .	27,31	27,42	26,0	26,5	26,5	27,6

Le *sel d'argent* α est une poudre jaunâtre, noircissant au sol il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool abs fort soluble dans l'éther et l'essence de térébenthine. Lorsq fait bouillir la solution du résinate dans cette essence, il se dé une poudre bleue, à reflet métallique.

Le sel β contient $C^{20}H^{29}AgO^4$. La solution alcoolique de la sine β n'est pas précipitée par une solution alcoolique de ni d'argent, mais il se forme un précipité par l'addition d'un d'ammoniaque; ce précipité se dissout dans un excès d'am niaque. Il n'est pas aussi cristallin que le sel d'argent de la ré de copahu, mais il n'est pas insoluble dans l'alcool. Il renfer

	H. Rose.	Calcul.
Oxyde d'argent. .	27,95	28,3.

Le *sel mercureux* α forme des flocons blancs solubles dans l'éth Le sel mercurique β est un précipité rouge jaunâtre, fusible à douce chaleur, soluble dans l'éther.

Le *sel d'or* α est un précipité jaune qui noircit par la chaleu par la lumière.

Dérivés par oxydation des résines de térébenthine[1].

§ 1921. *Acide azomarique*[2], $C^{40}H^{22}(NO^4)^2O^8$(?). — Lorsqu'on bouillir pendant longtemps la colophane avec une grande qu tité d'acide nitrique, il se forme à la surface du liquide une cro

[1] Voy. aussi § 1911, *Dérivés par oxydation de l'essence de térébenthine.*
[2] LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXXII, 397.

aune, résineuse, très-friable, qui constitue l'acide azoma-
our le purifier, on le fait bouillir à plusieurs reprises avec
p d'eau pour enlever l'acide nitrique qu'il renferme, puis
ılvérise et on le dessèche lentement à 100°.
:ide constitue une poudre jaune, insoluble dans l'eau, mais
ble dans l'alcool et l'éther; il est incristallisable. Sa solu-
olique rougit le tournesol.
onné à l'analyse :

	Laurent.	Calcul.
Carbone. . .	57,4	57,4
Hydrogène..	5,4	5,2
Azote. . . .	7,2	6,7
Oxygène. . .	»	30,7
		100,0

'fé sur une feuille de verre, l'acide azomarique entre en
: se décompose en même temps, en laissant un volumineux
e charbon. Chauffé en vase clos, il dégage une petite quan-
ıile.
le sulfurique le dissout, et l'eau l'en reprécipite en flocons.
ls d'ammoniaque, de potasse et de soude sont solubles.
de baryte est insoluble.
' *de plomb* est un précipité jaunâtre qu'on obtient en ver-
solution alcoolique d'acide azomarique dans une solution
ıe d'acétate de plomb; chauffé avec lenteur, il se décom-
ıitement. Il renferme 36,4 p. c. d'oxyde de plomb.
d'argent est un précipité jaunâtre.
2. *Acide térébique*[1], $C^{14}H^{10}O^{8}$. — Si l'on abandonne au
produit de l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant
ophane, ou sur l'essence de térébenthine, après l'avoir éva-
ɔnsistance de sirop, on y trouve, au bout de quelques se-
:le petits cristaux qu'on peut isoler aisément en les lavant
'eau froide et en les étalant sur du papier joseph. Suivant
eis, les cristaux sont assez réguliers; leurs faces latérales
ıcoup d'éclat; quand on les examine à la loupe, on les
ɔmposés de prismes à 4 pans à face terminale oblique. Ce
fond que fort difficilement; il fume un peu quand on le

(1841), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVII, 297. — RABOURDIN,
Pharm., [3] VI, 185. — CAILLIOT, *l'Institut*, n° 827, 7 nov. 1849.

chauffe, ne se sublime pas, et se décompose en se boursouflant légèrement. Il ne précipite pas le sous-acétate de plomb; de même, son sel d'ammoniaque neutre ne précipite ni le chlorure de calcium, ni l'acétate de plomb, ni le nitrate d'argent.

M. Rabourdin attribue à ce corps (*acide térébilique*) la même composition, mais des propriétés un peu différentes. Cet acide, suivant lui, est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, qui en abandonne la plus grande partie, par le refroidissement, en très-petits cristaux groupés en choux-fleurs. L'alcool et l'éther le dissolvent très-bien et l'abandonnent, par l'évaporation spontanée, en prismes droits à base rectangle ou en octaèdres cunéiformes. Sa saveur est franchement acide, sans arrière-goût.

L'analyse de l'acide térébique a donné les nombres suivants :

	Bromeis.	Rabourdin.			Calcul.
Carbone. . . .	53,20	53,18	53,00	52,90	53,16
Hydrogène. . .	6,76	6,25	6,46	6,58	6,32
Oxygène. . . .	»	»	»	»	40,52
					100,00

L'acide nitrique n'agit pas sur l'acide térébique, même à la température de l'ébullition.

Les *térébates* à base de métaux alcalins ou terreux sont très-solubles et cristallisent fort difficilement.

Le *sel de plomb* renferme $C^{14}H^{9}PbO^{8}$. En saturant une solution aqueuse d'acide térébique par du massicot et évaporant le liquide à une douce chaleur, on obtient une croûte cristalline de térébate de plomb. Ce sel est blanc et très-soluble dans l'eau; il peut dissoudre une assez grande quantité d'oxyde de plomb pour former un sous-sel (Rabourdin).

Le *sel d'argent*, $C^{14}H^{9}AgO^{8}$, s'obtient en décomposant le térébate d'ammoniaque par un léger excès de nitrate d'argent, évaporant et laissant refroidir doucement la solution neutre. Il se présente, suivant M. Bromeis, en houppes soyeuses très-belles, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide.

Il a donné à l'analyse :

	Bromeis.	Rabourdin.	Calcul.
Carbone. . . .	»	31,93	31,69
Hydrogène. .	»	3,44	3,39
Argent. . . .	41,20	40,87	40,75

:3. Si l'on soumet l'acide térébique à la distillation, il fond
›°, sans rien perdre de son poids, et ne tarde pas à entrer
ition. En même temps qu'il se dégage alors de l'acide car-
, il passe un liquide incolore auquel M. Rabourdin donne
l'*acide pyrotéribilique*. La cornue ne retient pas de résidu.
uide, d'une densité de 1,01, est huileux, réfracte beaucoup
re, et possède une odeur qui rappelle celle de l'acide buty-
a saveur est mordicante. Il est encore liquide à — 20°, et
100°. 1 p. se dissout dans 25 p. d'eau; il est plus soluble
cool et l'éther.
lonné à l'analyse :

	Rabourdin.		Calcul.
Carbone. . .	62,90	63,18	63,09
Hydrogène. .	8,77	8,80	8,76
Oxygène. . .	»	»	28,15
			100,00

le pyrotérébilique forme des sels qu'on obtient difficilement
sés; les sels alcalins ne précipitent pas les solutions métal-
tendues, mais ils font naître un précipité blanc dans les
s d'argent et de plomb un peu concentrées.
ait possible que l'acide pyrotérébilique fût un homologue de
ngélique; si ma supposition est fondée, il devra se dédoubler
rdrate de potasse en acide butyrique et en acide acétique.

Résines congénères des résines de térébenthine.

:4. *Résine animé* ou *copal*[1]. — Cette résine est produite par
deux espèces d'*Hymenea*, arbres de la famille des légumi-
et nous arrive principalement de Madagascar, de Bombay,
utta et de Chine. Elle affecte différentes formes, suivant
a été récoltée suspendue à l'arbre, à l'abri de toute impu
qu'elle a été recueillie sur terre ou enfouie dans le sable.
ualités les plus recherchées dans le commerce sont le copal
ié dur, provenant de l'*Hymenea verrucosa*; cette résine se
e ordinairement sous la forme de larmes ou de stalactites,

RDORBEN, *Jahrb. der Chem. u. Pharm.*, XXIX, 460. — FIOLHL, *Journ. de*
[3] I, 301, 507. — LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVI, 314. —
urn. de Trommsdorff, nouv. série IX, 40 et 61.
r l'origine des résines animé, GUIBOURT, *Revue scientif.*, XVI, 177.

quelquefois grosses et longues comme le bras, lisses, transparen jaune foncé, d'une cassure vitreuse, et tellement dures que la poi d'un couteau les entame à peine; elles se ramollissent au feu, ne fondent qu'à une température très-élevée.

Le copal dur ressemble beaucoup au succin, est sans saveu odeur, et présente une densité de 1,045 à 1,139. Il ne donne d'acide succinique à la distillation sèche.

Telle qu'on le trouve naturellement, le copal dur est peu sol dans l'alcool absolu; mais il y devient plus soluble, si, après l'av réduit en poudre, on l'abandonne pendant quelques semaines contact de l'air; il éprouve alors une oxydation qui est surtout vorisée par la fusion. Il se gonfle beaucoup dans l'éther, et dissout ensuite entièrement; la masse gonflée se dissout aisém dans l'alcool bouillant. L'essence de térébenthine le dissout mo bien que ne le fait l'essence de romarin. Au reste, les différen variétés de copal dur du commerce présentent des caractères solubilité fort variables.

Voici les analyses faites par M. Filhol sur diverses variétés copal dur :

	Copal dur de Calcutta, en larmes.	Copal dur de Calcutta, en morceaux très-blancs et plats.		Copal dur de Bombay.	Copal d de Mad gascar.
Carbone. . .	80,66	80,34	80,29	79,70	79,80
Hydrogène..	8,77	10,32	10,52	10,40	9,42
Oxygène. . .	10,57	9,14	9,14	9,90	10,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'ammoniaque ni la potasse ne dissolvent la résine à froid; l'on porte la liqueur à l'ébullition, la résine se coagule et vie nager à la surface, sous la forme d'une masse spongieuse qu'on parvient pas à dissoudre par une ébullition de plusieurs heure c'est que la combinaison de la résine avec les alcalis, tout en éta soluble dans l'eau pure, est insoluble dans un liquide contena le moindre excès d'alcali (Filhol).

M. Filhol distingue dans le copal dur de l'Inde plusieurs prin cipes résineux : α résine molle, fusible au bain-marie, soluble dan l'alcool de 72 centièmes, dans l'éther et dans l'essence de térébe thine, donnant avec les bases des résinates solubles dans l'éther *insolubles* (sauf le résinate de potasse) dans l'alcool; β résin

fusible au-dessous de 100°, soluble en toutes proportions alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, donnant des ré- solubles dans l'éther, mais insolubles dans l'alcool anhydre; e blanche, soluble dans l'alcool absolu et l'éther, moins fu- que la précédente, et donnant des résinates insolubles dans l et l'éther; δ résine blanche, insoluble dans l'alcool et l'é- soluble dans une solution alcoolique de potasse, très-peu fu- ε résine gélatineuse insoluble dans tous les véhicules.

nalyse de ces différentes résines a donné :

	Filhol.							
	α	α	β	β	γ		ε	ε
rbone. . .	76,91	76,76	76,85	77,04	80,70	80,53	81,16	81,68
ydrogène..	10,13	10,12	10,08	10,03	10,43	10,66	10,54	10,43
xygène. . .	»	»	»	»	»	»	»	»

résinates de plomb contenaient :

	α	α	β
Oxyde de plomb. .	26,17	26,32	25 à 28

ne pense pas que les analyses précédentes aient été faites sur ubstances définies. Les quantités d'oxyde trouvées dans les ites de plomb étant sensiblement les mêmes que celles que rment les résinates de térébenthine, il est à présumer que les ipes résineux du copal ont une composition semblable à celle ésines de térébenthine.

925. Le copal ou animé tendre, dit aussi *résine courbaril*, t provenir de l'*Hymenea Courbaril*, L., et présente une com- on différente de celle du copal dur; celui qu'on tire de forme, suivant M. Filhol, de grosses lames, globuleuses, ement blanches, fusibles à 100°, entièrement solubles à froid l'essence de térébenthine, avec laquelle elles donnent un beau s; l'alcool anhydre en dissout à peine quelques traces.

nalyse de ce copal a donné :

	Filhol.	
Carbone. . :	85,30	85,36
Hydrogène. .	11,50	11,53
Oxygène. . .	3,20	3,11
	100,00	100,00

vant Paoli, le copal tendre d'Amérique se présente sous la de morceaux jaune pâle, à cassure vitreuse, se ramollissant a bouche, et d'une odeur agréable qui devient surtout sen-

sible par la chaleur. Il se dissout entièrement dans l'alcoo lant ; l'alcool froid le dédouble en deux résines, dont l'u soluble que dans l'alcool bouillant. La résine brune renfer une très-petite quantité d'huile essentielle (2,4 p. c.).

Selon M. Laurent, la partie résineuse soluble dans froid paraît être identique à la résine α de térébenthine. I soluble dans l'alcool bouillant se dépose, par le refroidis sous la forme de flocons très-légers, composés d'aiguilles liées ; elle renferme :

	Laurent.	$C^{40}H^{32}O^{2}$(?)
Carbone. . .	83,6	83,33
Hydrogène. . .	11,5	11,11
Oxygène. . . .	4,9	4,56
	100,0	100,00

§ 1926. *Résine antiar.* — Elle a été extraite par Pelletie ventou[1] du suc vénéneux de l'antiar (*Antiaris toxicaria* famille des antocarpées), avec lequel les indigènes de J poisonnent leurs flèches. On l'extrait du suc desséché au m l'éther ou de l'alcool bouillant. Elle se dépose, par le refr ment, sous la forme de flocons blancs, sans odeur, d'une de 1,032 à 20°, gluants, fusibles à 60°, insolubles dans l'eau. I n'en dissout que $^{1}/_{325}$ p. à 20°, et $^{1}/_{44}$ p. à l'ébullition ; l'éth lant en dissout $^{2}/_{3}$ p. ; les huiles essentielles la dissolvent ai Les solutions n'ont aucune réaction acide.

La résine antiar ne se dissout qu'en quantité très-faible potasse caustique. Une solution alcoolique ne la précipite pa si l'on ajoute de l'eau au mélange, il se précipite une masse tique, contenant 23,44 p. c. d'oxyde de plomb.

La résine antiar n'est pas vénéneuse.

M. Mulder la représente par les rapports $C^{32}H^{24}O^{2}$. Je ne pas les analyses sur lesquelles se fonde cette formule, très matique d'ailleurs.

§ 1927. *Résine de l'arbre à brai*[2]. — Elle est fournie arbre de la famille des térébinthacées (suivant M. Baup, *Canarium album*, Roxb.) qui vient aux îles Philippines,

[1] PELLETIER et CAVENTOU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXVI, 57. — MUL *der Chem. u. Pharm.*, XXVIII, 307.

[2] MAUJEAN, *Journ. de Pharm.*, IX, 47. — BONASTRE, *ibid.*, X, 199. — B *de Chim. et de Phys.*, XXXI, 108. *Journ. de Pharm.*, [3] XX, 321. — DUM *de Chim. médic.*, 1835, p. 309.

est employée par les indigènes pour le calfatage des bateaux. Elle est d'un gris verdâtre, molle, gluante, d'une odeur forte et agréable. Suivant M. Bonastre, elle présente la composition suivante :

Résine très-soluble dans l'alcool. .	61,29
Résine peu soluble dans l'alcool. .	25,00
Huile essentielle.	6,25
Acide libre.	0,52
Matière extractive amère.	0,52
Impuretés ligneuses et terreuses. .	6,42
	100,00

La partie peu soluble à froid dans l'alcool se dissout aisément dans l'alcool bouillant et dans l'éther, et se dépose, par le refroidissement, sous la forme de cristaux radiés. Cette substance renferme[1] :

	Henri et Plisson.	Dumas.
Carbone. . .	79,73	85,3
Hydrogène. .	10,65	11,7
Oxygène. . .	9,62	3,0
	100,00	100,0

MM. Henri et Plisson, ainsi que M. Dumas, ont opéré sur de la résine cristallisée, préparée par M. Bonastre.

M. Baup, qui s'est récemment occupé de la résine de l'arbre à brai, trouve qu'elle renferme quatre substances cristallisables différentes :

α. *Amyrine.* C'est la substance, peu soluble dans l'alcool froid, dont nous venons de donner la composition. M. Baup pense qu'elle est identique à la résine élémi cristallisée (§ 1934).

Elle est fort soluble dans l'éther, où elle cristallise en fibres satinées d'un grand éclat. L'alcool absolu en dissout beaucoup à chaud ; une grande partie se dépose, par le refroidissement, en filaments entrelacés. Elle est insoluble dans l'eau. Elle fond à 174° en un liquide incolore, qui reste transparent après le refroidissement.

β. *Bréine.* Cristallisée lentement d'une solution alcoolique, elle se présente en prismes rhomboïdaux transparents, d'environ 70 et 110°, terminés par un biseau dont l'angle au sommet est d'environ 80°. Par un prompt refroidissement les cristaux deviennent aiguillés.

[1] Les analyses sont calculées avec l'ancien poids atomique du carbone.

Elle est très-soluble dans l'éther. Elle se dissout dans 70 p. d cool à 85 centièmes, à la température de 20° ; elle est plus sol dans l'alcool absolu. Elle est insoluble dans l'eau. Elle fond à en un liquide transparent et incolore. Elle se comporte comme matière neutre.

γ. *Bryoïdine*. Cette substance cristallise dans l'eau en filam blancs, soyeux. Sa saveur est légèrement amère et âcre ou un brûlante. Chauffée, sa vapeur répand une odeur particulière provoque la toux.

Elle fond à 135°, en un liquide incolore qui, par le refroi ment, se concrète subitement en une masse mamelonnée fibreuse. Elle commence à se volatiliser bien avant de fondre, sublime en aiguilles incolores.

Elle est peu soluble dans l'eau froide, et beaucoup plus sol dans l'eau bouillante ; la solution est sans action sur le tourne mais elle précipite l'acétate et surtout le sous-acétate de plomb. est très-soluble dans l'alcool et l'éther.

δ. *Bréidine*. Cette substance cristallise en prismes rhomboï transparents, terminés par une pyramide surbaissée à 4 face l'inclinaison des pans du prisme entre eux est de 102 et 78°.

Elle se dissout dans 270 p. d'eau à 10° ; à chaud, elle est b coup plus soluble. L'alcool la dissout aisément, mais elle est soluble dans l'éther.

Exposés à une légère chaleur, les cristaux de la bréidine viennent opaques. Ils fondent à une température un peu supéri à celle de l'eau bouillante. Ils se subliment entièrement et sans composition ; leur vapeur est un peu piquante et provoque la to

Il est à regretter que les indications prédentes de M. Baup soient pas accompagnées de documents analytiques.

§ 1828. *Bdellium*. — C'est le suc résineux qui exsude plusieurs térébinthacées. On trouve particulièrement dans commerce le bdellium d'Afrique (provenant du *Balsamodendr africanum*), en larmes arrondies, d'un gris rougeâtre, de transparentes, d'une cassure terne et cireuse, d'une odeur fai et d'une saveur amère.

Pelletier[1] l'a trouvé composé de :

[1] PELLETIER, *Bullet. de Pharm.*, IV, 241. — JOHNSTON, *Philos. Transact.*, p I, II, III, 1839; partie IV et V, 1840. En extrait : *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XL 328.

Résine.	59,0
Gomme soluble.	9,2
Mucilage.	30,6
Huile essentielle et perte.	1,2
	100,0

›dellium de l'Inde se présente en masses noirâtres, souvent le terre à l'extérieur, d'une odeur assez forte, d'une saveur . amère. Il paraît être produit par l'*Amyris commiphora*, (*Balsamodendron Roxburghii*, Arnott.)

ésine de bdellium est assez soluble dans l'alcool. Déduction ı 0,17 p. c. de cendres, M. Johnston y a trouvé :

	Analyse.			$C^{40}H^{30}O^{4}$.
Carbone. . .	76,57	76,15	77,29	79,47
Hydrogène. .	9,98	10,09	9,87	9,93
Oxygène. . .	»	»	»	10,60
				100,00

29. *Résine de bouleau.* — Le nom de *bétuline* [1] a été donné substance résineuse qu'on peut extraire du bouleau. On en petits morceaux l'écorce externe bien desséchée de cet et on l'épuise par l'eau bouillante ; on la sèche de nouveau, la traite par l'alcool bouillant. La liqueur dépose alors la ne par le refroidissement; on exprime le dépôt, on le laisse ;, et on le fait cristalliser dans l'éther.

bétuline forme de petits mamelons cristallins, fusibles à 200° on; la matière fondue est incolore et transparente, et exhale apeurs dont l'odeur est celle de l'écorce de bouleau échauf- lle peut être distillée dans un courant d'air.

le a donné à l'analyse :

	H. Hess.	
Carbone. . . .	80,52	80,18
Hydrogène. . .	10,97	10,99
Oxygène. . . .	»	»

le ne se dissout pas dans les alcalis.

930. *Résine de céradie.* — La plante (*Ceradia furcata*) d'où de cette résine présente l'aspect du corail, et se rencontre sur ›tes d'Afrique, vis-à-vis de l'île d'Ichaboé.

[1] ITZ (1788), *Annal. de Crell*, II, 312. — HUNEFELD, *Journ. f. prakt. Chem.*, l. — HESS, *loc. cit.*

La résine est ambrée et de l'odeur de la résine d'oliban; sa santeur spécifique est de 1,197. Elle renferme, d'après l'analy M. Thomson [1] :

	Analyse.	$C^{40}H^{30}O^{4}$.
Carbone. . .	80,1	79,47
Hydrogène..	9,8	9,93
Oxygène. . .	»	10,60
	100,0	100,00

M. Thomson représente ces résultats par la formule C mais ces rapports n'exigent que 9,3 hydrogène. Probable formule $C^{40}H^{30}O^{4}$ (9,9 hydrogène), qui est celle de la rési pins, serait plus exacte.

§ 1931. *Baume et résines de copahu.* — Le baume de co s'extrait, par incisions, de plusieurs arbres de la tribu des c pinées et du genre *Copaifera* (*C. officinalis, C. multipiga, C. L dorffii*, *C. bijuga*, etc.), qui croissent en Amérique, dep Brésil jusqu'au Mexique et aux Antilles. Il se compose d'une essentielle (§ 1888), tenant en dissolution une ou deux m résineuses, semblables à la colophane.

On distingue dans le commerce trois espèces de baume copahu ordinaire du Brésil est très-liquide, transparent, foncé, d'une odeur forte et désagréable, d'un goût âcre, am repoussant; il fournit à la distillation avec l'eau 40 à 45 pour d'huile essentielle; il se dissout entièrement dans l'alcool bien tifié. Le copahu de Cayenne, un peu plus épais que le précé offre une odeur assez agréable, analogue à celle du bois d'a Le copahu de la Colombie, très-répandu dans le commerc puis quelques années, se distingue par un dépôt assez com rable d'une matière résineuse cristallisée qui se forme dan tonneaux qui le contiennent (Voy. § 1932).

La résine [2] qu'on retire du baume de copahu, après avoir tilisé l'huile essentielle par la distillation avec de l'eau, n'es un principe unique : elle se compose d'une partie cristalli (*acide copahuvique*), et d'une partie visqueuse, qui paraît ê produit d'une altération de la première; les deux principes neux [3] se combinent aisément avec les alcalis.

[1] THOMSON, *Philos. Magaz.*, mai 1846, p. 422.

[2] SCHWEITZER, *Ann. de Poggend.*, XVII, 487, XXI, 172. — H. ROSE, *loc. cit.* - *loc. cit.*

[3] M. POSSELT (*Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 67) a décrit un baume

ur extraire la partie cristallisable, on fait dissoudre la résine l'ammoniaque aqueuse, et l'on abandonne la liqueur au repos un endroit frais; les cristaux qui se déposent alors sont lavés her, et redissous dans l'alcool. La partie visqueuse reste dans aux-mères.

résine de copahu pure est entièrement incolore. Elle est soluble à chaud qu'à froid dans l'alcool concentré; elle se se à l'état cristallisé de la solution faite à l'ébullition; elle llise bien plus facilement que la colophane (acide sylvique). olution alcoolique rougit le tournesol. La résine se dissout ment dans l'éther, les huiles essentielles, les huiles grasses et le ire de carbone.

s cristaux de la résine de copahu appartiennnent au système bique. Combinaison observée[1], $\infty P . \infty \breve{P}n . P . \breve{P}\infty$. Inclin des faces, $\infty P : \infty P = 90° 21'$; $\infty \breve{P}n : \infty \breve{P}n = 127°$ $\infty \breve{P}n : \infty P = 161° 36'$; $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 125° 57'$; $P : P =$ 11' et 130° 52'. Les faces ∞P sont ordinairement striées le sens de l'axe vertical.

composition de ces cristaux est la même que celle des résines rébenthine. En effet, ils ont donné à l'analyse :

	H. Rose.	Hess.	H. Rose.			$C^{40}H^{30}O^{4}$.
Carbone. . .	78,13	78,01	79,3	79,3	79,2	79,47
Hydrogène.	10,15	10,01	10,2	10,4	10,2	9,93
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	10,60
						100,00

a résine de copahu se combine avec les bases. Sa solution al- lique n'est pas précipitée par l'ammoniaque; cet alcali dissout ment la résine précipitée par l'eau de sa solution alcoolique. e solution alcoolique de potasse ne trouble pas non plus la so- ion alcoolique de la résine; on peut également mélanger une ution alcoolique de résine avec une solution de potasse aqueuse

a, contenant 82 p. c. d'essence et 18 p. c. d'un mélange résineux non acide. Ce lange se composait d'une résine soluble et d'une résine insoluble dans l'alcool, toutes r incristallisables. Voici la composition de ces résines :

	Résine soluble dans l'alcool.		Résine insoluble dans l'alcool.	
Carbone. . .	59,98	60,06	81,76	82,12
Hydrogène. .	8,48	8,27	10,56	10,48
Oxygène. . .	31,54	31,77	7,68	7,40
	100,00	100,00	100,00	100,00

G. Rose, *Ann. de Poggend.*, XVII, 489, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, I, 177.

et concentrée ; mais, par l'addition d'une plus grande quantité d'eau, le *résinate de potasse* se précipite.

Le *résinate de chaux* contient $C^{40}H^{29}CaO^{4}$. Une solution alcoolique de résine n'est pas précipitée par une solution alcoolique de chlorure de calcium, mais le mélange se trouble par l'addition de l'eau. Pour obtenir un résinate d'une composition constante, il faut ajouter un peu d'ammoniaque au mélange des deux solutions alcooliques, le chlorure de calcium étant employé en excès, et laisser déposer le précipité à l'abri du contact de l'air. Il renferme 8,82 p. c. de chaux (H. Rose ; calcul, 8,7 p. c.).

Le *résinate de plomb* renferme $C^{40}H^{29}PbO^{4}$. Une solution alcoolique de résine de copahu donne par une solution alcoolique d'acétate de plomb un abondant précipité blanc, fusible, et moins cristallin que le résinate d'argent. Il a donné à l'analyse 27,62—27,42 p. c. d'oxyde (H. Rose ; calcul, 27,6 p. c.).

Le *résinate d'argent* contient $C^{40}H^{29}AgO^{4}$. Une solution alcoolique de résine de copahu n'est pas troublée par une solution alcoolique de nitrate d'argent, mais par l'addition d'un peu d'ammoniaque, il se précipite un résinate d'argent blanc et cristallin, entièrement soluble dans un excès d'ammoniaque. Ce précipité est peu soluble dans l'alcool; il brunit à la lumière, et fond à une douce chaleur. Il a donné à l'analyse 28,25—27,40 p. c. d'oxyde d'argent (H. Rose; le calcul en exige 28,3 p. c.).

§ 1932. M. Fehling[1] a examiné un dépôt cristallin formé dans le baume de copahu, et différent de la résine précédente. Ce dépôt, exprimé entre des doubles de papier buvard, dissous dans l'alcool, et abandonné à une évaporation spontanée très-lente, a donné de beaux prismes rhomboïdaux, tronqués sur les angles.

Ces cristaux sont très-solubles dans l'éther; ils s'y dissolvent mieux que dans l'alcool; ils sont insolubles dans l'eau. Lorsqu'on les broie ils deviennent extrêmement électriques. Ils fondent vers 120°.

Ils ont donné à l'analyse :

	Fehling.			$C^{40}H^{28}O^{6}$.
Carbone. . .	75,23	75,19	75,15	75,95
Hydrogène. .	8,81	8,84	8,84	8,86
Oxygène. . .	»	»	»	15,19
				100,00

[1] Fehling, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XL, 110.

au lieu de laisser évaporer lentement la solution éthéro-al-
ue de la résine, on l'introduit dans un grand verre de mon-
qu'on accélère l'évaporation par l'agitation, on obtient une
e amorphe qui semble être un hydrate de la résine. Elle a
: en effet :

	Fehling.			$C^{40}H^{28}O^{6}$, 2HO.
Carbone. . . .	71,3	72,5	72,5	72,1
Hydrogène. . .	9,0	9,1	9,0	9,0
Oxygène. . . .	»	»	»	18,9
				100,0

: hydrate est plus fusible que la résine anhydre; il se ramollit
lans l'eau bouillante.

résine en solution alcoolique présente une légère réaction
. Elle donne, avec la potasse et la soude, des combinaisons
les dans l'eau; elle se dissout également dans l'eau ammonia-
mais par l'évaporation la solution laisse de la résine pure.

cide nitrique concentré décompose rapidement la résine déjà
d. Si on la chauffe avec de l'acide étendu, il se dégage de
e carbonique et de l'acide nitreux, et l'on obtient deux
uits solides : l'un est une résine jaune, amère, soluble dans
ol et l'acide nitrique étendu; l'autre constitue un acide déli-
ent, fort soluble dans l'eau. Cet acide est non azoté; il forme
a baryte un sel peu soluble, avec le plomb, l'argent et le mer-
les sels insolubles.

résinate de plomb s'obtient d'une composition constante, en
nt quelques gouttes d'ammoniaque à la solution alcoolique
résine, puis une solution alcoolique d'acétate de plomb, et
lavant pas trop longtemps le précipité. Celui-ci renferme :

	Fehling.			$C^{40}H^{27}PbO^{6}$.
Carbone.	56,5	56,1	56,5	57,2
Hydrogène. . . .	6,3	6,5	6,5	6,4
Oxyde de plomb.	26,4	26,3	26,4	26,7

résinate d'argent s'obtient en ajoutant un excès de nitrate
nt à une solution de la résine dans l'ammoniaque aqueuse. Il
me :

	Fehling.		$C^{40}H^{27}AgO^{6}$.
Carbone.	57,4	»	56,7
Hydrogène. . . .	6,4		6,3
Oxyde d'argent.	26,9	27,1	27,4

§ 1933. Le baume de copahu est fréquemment employé en médecine, surtout contre les affections de l'urètre.

Il est quelquefois falsifié, dans le commerce, tantôt avec de l'huile de ricin, tantôt avec de la térébenthine. Pour découvrir la présence de l'huile de ricin, on fait bouillir le baume à l'air avec de l'eau, pendant longtemps, de manière à vaporiser toute l'huile essentielle; si le baume est pur, il laisse alors une résine qui devient sèche et cassante, par le refroidissement; s'il renferme de l'huile fixe, il reste mou. Toute l'huile grasse autre que l'huile de ricin se reconnaîtrait en ce que l'alcool de 90° ne dissoudrait pas le baume d'une manière complète. On peut aussi verser une ou deux gouttes de baume sur une feuille de papier, et maintenir celle-ci à quelque distance de charbons allumés pour volatiliser l'huile essentielle; si le baume est pur, il reste alors une tache dure et translucide; s'il est falsifié avec de l'huile fixe, la tache de résine est entourée d'une auréole grasse. Quant à la térébenthine, l'addition de ce suc résineux au baume de copahu est accusée par l'odeur et par une plus grande viscosité; l'odeur particulière du baume ainsi falsifié devient surtout sensible si on le verse sur un fer chaud.

§ 1934. *Résine dammara*[1]. — Cette résine (*cowdie gum* des Anglais) provient d'une espèce de conifère, le *Dammara australis*, arbre des plus élevés parmi ceux de la Nouvelle-Zélande. Elle se présente en masses blanches ou jaunes, fort difficiles à briser, d'une cassure brillante, et d'un goût de térébenthine très-marqué.

Suivant M. Thompson, elle se compose d'une résine acide (*acide dammarique*) et d'une résine neutre (*dammarane*). L'alcool ordinaire bouillant extrait la première.

La résine acide se dépose, par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, sous la forme de grains cristallins, contenant :

	Thompson.	$C^{80}H^{60}O^{12}$ (?).
Carbone. . .	72,69	75,4
Hydrogène. .	9,31	9,4
Oxygène. . .	18,00	15,2
	100,00	100,0

Le résinate d'argent obtenu en précipitant une solution alcoolique et bouillante de la résine par une solution alcoolique de nitrate d'argent, additionné d'ammoniaque, contenait 14,60, 14,75 oxyde d'argent ($C^{80}H^{59}AgO^{12}$?).

[1] R. Thompson, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] IX, 199.

ine neutre, insoluble dans l'alcool faible, donne un vernis avec l'alcool absolu et avec l'essence de térébenthine. Elle ·e isomère de la résine acide, du moins elle a donné à l'a-

	Thompson.
Carbone. . . .	75,02
Hydrogène. . .	9,60
Oxygène. . . .	15,38
	100,00

u'on l'expose à une chaleur continue, elle absorbe de e.

stillant la résine dammara seule ou mélangée avec de la M. Thompson a obtenu des huiles plus légères que l'eau *rol* et *dammarone*), qui ne me semblent pas constituer cipes définis.

5. *Résine élémi* [1]. — Le nom d'*élémi* a été donné à plusieurs aunes et très-odorantes, produites par différents arbres de des burséracées et de celle des amyridées (famille des hacées); ces résines nous arrivent particulièrement du lu Mexique et du Bengale. Les résines nommées *chibou* ou , *tacamahaca, alouchi, aracouchini, caragne*, etc., provien- ·bres des mêmes tribus, et jouissent de propriétés plus ou emblables.

sine élémi du commerce est un mélange d'une résine amor- une résine cristallisée; elle renferme, en outre, des quan- iables d'huile essentielle (§ 1891).

u'on traite à froid la résine élémi par de l'alcool, et qu'on iite bouillir le résidu avec le même liquide, on obtient, par ation spontanée de la solution alcoolique, une quantité ·able d'une résine cristalline qu'on purifie par des solutions ; dans l'alcool. Il se dépose ainsi une matière confusément ée, dont la quantité s'élève à un tiers environ de la résine ée.

tte résine cristallisée est entièrement blanche; elle se dis- rfaitement dans l'alcool concentré et bouillant; la solution une action sur le tournesol.

ss, *loc. cit.* — H. Hess, *loc. cit.* — Johnston, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, 8.

La résine élémi a donné à l'analyse :

	H. Rose.			H. Hess.		H. Rose[1].			Johnston[2]. $C^{40}H^{32}$	
Carbone . .	82,11	81,72	81,15	84,19	83,45	84,5	84,5	84,5	85,50	85,00
Hydrogène.	11,34	11,24	11,11	11,51	11,54	11,9	11,9	11,8	11,92	11,25
Oxygène . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

La solution alcoolique de la résine élémi n'est pas troublée une solution alcoolique de potasse, mais elle est précipitée une solution aqueuse de potasse.

Si l'on ajoute de l'ammoniaque à la solution alcoolique résine, elle se prend en une masse gélatineuse.

Les solutions alcooliques d'acétate de plomb et de nitrate gent ne précipitent pas la solution alcoolique de la résine ; si ajoute une goutte d'ammoniaque au nitrate d'argent, il ne que troubler légèrement la solution de la résine comme par dition de l'eau, mais sans précipiter de résinate d'argent.

Soumise à la distillation, la résine élémi donne d'abord baume brunâtre acide au papier et d'une odeur agréable ; tard, le baume qui passe est plus foncé et d'une odeur désagré Dans cette distillation on n'obtient pas de liqueur aqueuse, ne reste que peu de charbon dans la cornue.

β. La résine amorphe est fort soluble à froid dans l'alcool chée à 100°, elle contient, déduction faite de 0,1 p.c. de cend

	Johnston.			$C^{40}H^{32}O^{4}$.
Carbone.	78,9	78,2	78,8	79,47
Hydrogène . . .	10,6	10,3	10,4	9,93
Oxygène	»	»	»	10,60
				100,00

§ 1936. *Encens* ou *oliban*[3]. — C'est une gomme résine qui e probablement d'une espèce de *Balsamodendron* (famille des binthacées), venant en Arabie et dans l'Inde. Elle a été, de t antiquité, brûlée dans les temples en l'honneur de la divinité ; usage, adopté par l'Église catholique, tire son origine de la c

[1] Ces analyses ont été faites postérieurement à celles de M. Hess. M. H. Rose e que les différences qu'on remarque entre les résultats de ses deux séries d'expéri en admettant que la résine élémi s'hydrate quelquefois dans l'alcool où on la fait liser, et se dépose alors sous la forme de masses vitreuses, non cristallines qui ne dent pas au bain-marie leur eau d'hydratation. Cette résine hydratée aurait été co en certaine quantité dans la matière sur laquelle M. Rose a fait ses premières ana

[2] Les analyses de M. Johnston sont calculées avec l'ancien poids atomique du c bone.

[3] Braconnot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIII, 60. — Johnston, *loc. cit*

e qu'avaient les anciens de faire des sacrifices d'animaux, ce remplissait les temples d'émanations putrides, qu'on cherchait ite à dissiper par des fumigations à l'encens.

'oliban se présente sous la forme de lames jaunes ou rougeâtres ngues ou arrondies, à cassure terne et cireuse, non transpa-ts. Mis dans la bouche, il se ramollit sous la dent, et offre une sa-r aromatique légèrement âcre. Il n'est qu'en partie soluble dans a et l'alcool; il se fond difficilement et imparfaitement par la leur, et brûle par l'approche d'une bougie avec une belle flamme che.

uivant M. Braconnot, il renferme :

Résine soluble dans l'alcool	56,0
Gomme soluble dans l'eau	30,8
Résidu insoluble dans l'eau et l'alcool .	5,2
Huile essentielle et perte	8,0
	100,0

'après M. Johnston, la majeure partie de l'oliban du commerce ompose d'une résine acide contenant :

	Johnston.				$C^{40}H^{30}O^{6}$.
Carbone . . .	75,23	74,66	74,93	75,31	75,47
Hydrogène , .	9,95	10,07	9,92	9,98	9,43
Oxygène . . .	»	»	»	»	15,10
					100,00

I. Stenhouse [1] a extrait de l'oliban, par la distillation avec de u, 4 p. c. d'une huile essentielle, incolore, d'une odeur semblable lle de l'essence de térébenthine, mais plus agréable, d'une den-de 0,866 à 20°. Cette huile essentielle bouillait à 1,620°, était soluble dans l'alcool aqueux, mais se dissolvait en toutes pro-tions dans l'éther et dans l'alcool absolu. Elle renfermait :

Carbone.	83,83
Hydrogène	11,27
Oxygène.	4,90
	100,00

es nombres expriment évidemment la composition d'un mé-pe.

1936ª. *Résine d'euphorbe* [2]. — L'euphorbe des pharmacies (suc *uphorbia canariensis, E. antiquorum*) contient une résine qui

[1] STENHOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXV, 306.
[2] H. ROSE, *loc. cit.* — JOHNSTON, *loc. cit.*

paraît être un mélange de deux substances, l'une α cristallisable, l'autre β amorphe. Ces deux substances diffèrent par leur solubilité dans l'alcool ; la partie amorphe est la plus soluble.

La résine α cristallisable s'obtient en petits mamelons. Elle est plus soluble dans l'alcool que la résine élémi ; la solution a une légère saveur âcre. Elle n'a aucune action sur le tournesol. Elle a donné à l'analyse :

	H. Rose.	
Carbone.	80,35	80,58
Hydrogène. . . .	11,33	11,36
Oxygène.	»	»

La résine β amorphe est cassante à froid. Déduction faite de 1,34 p. c. de cendres, elle a donné à l'analyse :

	Johnston.		$C^{40}H^{30}O^{6}$.
Carbone	75,59	75,12	75,47
Hydrogène. . .	9,56	9,79	9,41
Oxygène. . . .	»	»	15,12
			100,00

La solution alcoolique de la résine α est troublée en blanc par l'ammoniaque, mais on n'obtient pas de masse gélatineuse comme avec la résine élémi. Elle n'est pas troublée par une solution alcoolique de potasse, mais une solution aqueuse la précipite.

Les solutions d'acétate de plomb et de nitrate d'argent ne la précipitent pas ; on n'obtient pas non plus de précipité après l'addition d'une goutte d'ammoniaque au nitrate d'argent.

A la distillation sèche, la résine α donne un baume brun, rougissant le tournesol.

La résine β se précipite par le refroidissement d'une solution alcoolique et bouillante. Elle a donné à l'analyse :

	H. Rose.		$C^{40}H^{30}O^{6}$.
Carbone. . .	78,5	78,0	79,47
Hydrogène. .	10,96	10,5	9,93
Oxygène. . .	»	»	10,60
			100,00

Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps une solution alcoolique de résine moins soluble, elle ne dépose plus de résine par le refroidissement ; si l'on évapore la solution, on obtient une masse térébenthineuse, incristallisable.

§ 1937. *Résine de gomart.* — Cette résine se recueille sur un ar-

de la famille des térébinthacées, connu aux Antilles sous le de gommier ou gomart (*Bursera gummifera*, L.). M. Deville examiné une qui était solide, sèche, quoique l'intérieur des ents fût encore un peu mou. Elle était presque entièrement he et à texture cristalline. Son odeur tenait le milieu entre de l'essence d'élémi et celle de l'essence de térébenthine. Elle peu fusible, et se divisait dans l'eau bouillante en une multi- de cristaux. Distillée avec de l'eau, elle n'a donné qu'environ p. c. d'huile essentielle (§ 1894).

1938. *Résine icica* [1]. — Cette résine, fort semblable à la ré- élémi, provient du genre *Icica*, comprenant des arbres très- ans à la Guyane, de la tribu des burséracées, famille des inthacées. Elle se présente sous la forme de petites masses ou ains opaques, d'un blanc jaunâtre, et d'une odeur douce agréable, que la chaleur rend plus intense. Elle est friable et saveur. Elle n'abandonne rien à l'eau, et est excessivement oluble dans l'alcool; elle exige, pour être dissoute entière- , 45 p. d'alcool froid à 36 degrés, 15 p. d'alcool bouillant, p. d'essence de térébenthine à la température ordinaire. Elle oluble dans les alcalis. Sa solution alcoolique ne précipite sels d'argent, ni les sels de plomb.

e se compose de trois principes particuliers qu'on parvient à er en ayant recours à leur différence de solubilité dans l'al- A cet effet, on dissout complétement la résine réduite en re dans l'alcool bouillant.

La partie la moins soluble, à laquelle M. Scribe donne le nom de e, cristallise par le refroidissement. Elle est en petites aiguilles ées, incolores, sèches au toucher, sans saveur, parfaitement res, brûlant avec une flamme fuligineuse, insolubles dans l'eau s alcalis, presque insoluble à froid dans l'alcool; l'éther en out 0,23 de son poids. Elle fond par la chaleur; elle est com- ement liquéfiée à 157° environ; en se refroidissant, elle de- t visqueuse; mais, à 105°, elle est entièrement solide et présente pect du succin.

[1] , *Ann de Chim. et de Phys.*, [3] XIII, 166

Elle a donné à l'analyse :

	Scribe.				$C^{40}H^{32}O^{4}$
Carbone. . . .	83,85	83,86	83,83	84,12	83,33
Hydrogène. . .	11,65	11,86	11,91	11,87	11,11
Oxygène. . . .	4,50	4,26	4,26	4,01	4,5
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,0

Cette substance brunit à la distillation sèche et se décompose donnant des huiles empyreumatiques et une matière solide j et volatile qui se dépose en couches amorphes dans le col d cornue ; on obtient pour résidu une faible quantité de char L'acide sulfurique la dissout sans l'altérer, en se colorant en ro l'acide nitrique l'attaque à chaud en dégageant des vapeurs r lantes, et en produisant une matière jaune, acide, soluble en p dans l'acide nitrique.

β. Si l'on concentre les eaux-mères alcooliques après avoir e levé la bréane, on obtient encore une certaine quantité de c substance impure, puis une autre, l'*icicane*, également cristall Celle-ci présente les mêmes caractères que la bréane ; elle a même point de fusion, la même neutralité d'action au tour sol et aux alcalis ; elle se conduit de même à la distillation sè et en présence des acides. Elle est plus soluble qu'elle dans l'alco mais elle présente la même solubilité dans l'éther.

Elle a donné à l'analyse :

	Scribe.			$C^{40}H^{34}O^{2}$(?)
Carbone.	82,11	82,06	81,86	82,72
Hydrogène. . . .	11,64	11,78	11,50	11,72
Oxygène. . . .	6,25	6,16	6,64	5,56
	100,00	100,00	100,00	100,00

Cette composition est sensiblement la même que celle de la r sine du palmier *Ceroxylon Andicola*.

γ. La dernière eau-mère du produit précédent, après avoir abo donné tout produit cristallisable, laisse déposer en petite quanti une substance amorphe (*colophane d'icica*), jaune, fusible a dessous de 100°, beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'éther qu la bréane et l'icicane. Sa solution alcoolique est légèrement acid au tournesol, mais elle ne se dissout pas dans dans les alcalis.

e substance a donné à l'analyse :

	Scribe.	$C^{40}H^{30}O^{4}$(?)
Carbone.	77,93	79,47
Hydrogène. . . .	10,69	9,93
Oxygène.	11,47	10,60
	100,00	100,00

39. *Ladanum*[1]. — Cette substance exsude spontanément, ɪrme de gouttes, des feuilles et des rameaux d'un arbrisseau : de Candie, nommé *Cistisus creticus*. Il est ordinairement olide, mais tenace et peu sec; il se ramollit aisément entre les et présente une odeur qui rappelle celle de l'ambre gris. échantillon de ladanum, analysé par M. Guibourt, conte-

Résine et huile volatile.	86
Cire.	7
Extrait aqueux.	1
Matière terreuse et poils[2].	6
	100

ıdanum du commerce est très-souvent falsifié.
ant M. Johnston, la résine du ladanum renferme :

	Johnston.		$C^{40}H^{30}O^{6}$.
Carbone. . . .	73,24	73,16	75,47
Hydrogène. . .	10,00	10,01	9,41
Oxygène. . . .	»	»	15,12
			100,00

tic. — Cette résine s'extrait par incision du *Pistacia lenti-*, espèce de térébinthacée de l'île de Chio. Elle est en lames grains jaunâtres, demi-transparents, fragiles, à cassure vi- d'une odeur agréable et d'une saveur aromatique. Elle se t sous la dent et y devient ductile. On l'emploie quelquefois masticatoire pour fortifier les gencives et parfumer l'haleine. ant M. Johnston[3], elle se compose de deux principes résineux. ne α est insoluble dans l'eau, et possède des propriétés acides.

TIER, *Bulletin de Pharm.*, IV, 503. — GUIBOURT, *Histoire des drogues*, III, JHNSTON, *loc. cit.*
fois on récoltait le ladanum en peignant la barbe des chèvres qui broutent les u ciste.
STON, *loc. cit.*

Elle renferme :

	Johnston.			$C^{40}H^{30}O^{1}$.
Carbone.	79,12	79,27	79,34	79,47
Hydrogène. . . .	10,28	10,39	10,15	9,93
Oxygène.	»	»	»	10,60
				100,00

La résine β contient :

	Johnston.	
Carbone.	83,82	83,58
Hydrogène. . . .	11,03	11,01
Oxygène.	»	»

Myrrhe. — La myrrhe[1] est une gomme résine qui découle Arabie et en Abyssinie d'un arbuste (*Balsamodendron Myrrha* appartenant à la famille des térébinthacées; son usage, comme aromate et comme médicament, remonte à la plus haute antiquité Elle se présente sous la forme de larmes pesantes, d'un volume variable, rougeâtres, irrégulières, comme efflorescentes à leur surface, demi-transparentes, fragiles, brillantes et comme huileuses dans leur cassure. Elle a une saveur âcre et amère, et une odeur forte et aromatique toute particulière.

L'analyse de la myrrhe a été faite par plusieurs chimistes, qui y ont trouvé :

	Braconnot.	Brandes.	Ruickhold
Résine.	23,0	27,8	44,76
Huile essentielle.	2,5	2,6	2,18
Gomme.	46,0	54,4	40,82
Mucilage.	12,0	9,3	»
Matières étrangères (potasse, avec acides sulfuriq., benzoïq., malique, et acétiq.).	—	1,4	(mat. étrang. et cendres). 7,51
Eau et impuretés. . . .	—	1,6	1,45
	100,0	100,00	100,00

Une dissolution alcoolique de myrrhe que l'on concentre p la distillation dépose, pendant le refroidissement, une résine mol semblable à la térébenthine. Cette résine est soluble dans l'éth et un peu soluble dans la potasse caustique. Elle communique l'acide nitrique et à l'acide acétique une couleur rouge violacée.

[1] Braconnot, *Ann. de Chimie*, LXVIII, 60. — Brandes, Taschenbuch, 1819, p. 51. Ruickholdt, *Archiv. der Pharm.*, XLI, 1.

:ool retient en dissolution une autre résine qu'on obtient par ration ; elle a l'odeur de la myrrhe, fond entre 90° et 95, et ble dans l'éther. Exposée à la température de 168°, pendant es heures, cette résine se tuméfie, exhale des vapeurs acides acétique ou formique?) et laisse pour résidu une masse ɔrun, transparente, brillante, inodore, insipide, soluble lcool et dans l'éther, insoluble à froid dans la potasse et très-uble dans la potasse bouillante. Ce produit communique ıleur violette à l'acide nitrique froid, et se dissout dans l'a-lfurique en lui communiquant une couleur brun-rouge. Il é à l'analyse (C = 75,12) :

	Ruickholdt.
Carbone.	74,78
Hydrogène. . . .	8,06
Oxygène.	17,16
	100,00

ıle essentielle qu'on obtient en distillant avec de l'eau l'ex-:oolique de la myrrhe est épaisse, jaunâtre, d'une saveur d'une odeur pénétrante. Elle est plus légère que l'eau, s'é-:t brunit au contact de l'air, se dissout dans l'alcool et l'é-eau la précipite de sa solution alcoolique sous la forme d'un ıâtre, acide aux papiers.

ence de myrrhe a donné à l'analyse :

	Ruickholdt.
Carbone.	79,61
Hydrogène. . . .	10,43
Oxygène.	9,96
	10,00

araque[1]. — Suivant l'opinion généralement admise, cette lécoulerait, en Afrique, d'une espèce de genévrier ; mais, Broussonnet, elle est produite par le *Thuya articulata*. Elle nte en lames d'un jaune très-pâle, allongées, recouvertes oussière très-fine, à cassure vitreuse et transparente ; elle leur très-faible, et se réduit en poudre sous la dent sans se .

ès M. Johnston, la sandaraque se compose de trois résines de propriétés acides.

sine α forme une poudre blanche ou jaune, peu soluble dans

[1] ...ox, *loc. cit.*

Il est possible que le bornéol représente l'aldéhyde de l'acid camphorique.

L'acide camphorique et les amides camphoriques renferment u radical biatomique (*camphoryle*, $C^{20}H^{14}O^4$), et peuvent être ra portés aux types oxyde et azoture.

Les composés du groupe camphorique se rattachent au grou térébique, par le bornéol qui peut être métamorphosé en un is mère de l'essence de térébenthine ; au groupe cyménique, par camphre qui peut être transformé en cymène; au groupe c ménique (série cuminique), par l'acide camphorique qui peut ê converti en cumène, etc.

Bornéol.

Syn. : camphre solide de Bornéo.

Composition : $C^{20}H^{18}O^2$.

§ 1942. Cette substance [1] s'extrait du *Dryabalanops Camphor* elle se trouve déposée dans les cavités du tronc des vieux arbr Quand les arbres sont jeunes, ils ne renferment pas de camph solide, mais lorsqu'on y pratique des incisions, il en découle liquide verdâtre pâle, composé d'une huile essentielle (§ 1882 mêlée à peine de 5 à 6 centièmes d'une résine particulière (Pelouz

Le bornéol se trouve aussi en petite quantité dans l'essence valériane humide, où il paraît provenir de l'hydratation de l'hy drocarbure contenu dans cette essence (Gerhardt).

Il se présente en petits cristaux ou plutôt en fragments de cri taux blancs, transparents, très-friables, d'une odeur qui tient à fois du camphre ordinaire et du poivre, d'une saveur chaude brûlante comme celle des essences.

Les cristaux, plus ou moins déformés, semblent être des prism à 6 faces, réguliers et dérivant du système hexagonal. Leur solutio alcoolique dévie vers la droite les rayons de la lumière polarisé comme le camphre des laurinées, mais d'une manière moins éne gique (Biot). La densité du bornéol est inférieure à celle de l'eau Il est insoluble dans ce liquide, très-soluble, au contraire, da l'alcool et dans l'éther.

[1] Pelouze (1841), *Compt. rend. de l'Acad.*. XI, 365. — Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] VII, 286.

Ces résines renferment[1].

	β	γ	δ
Carbone. . . .	77,37	79,12	80,77
Hydrogène. . .	10,98	11,94	12,15
Oxygène. . . .	»	»	»

Comme on trouve toujours ces mêmes résines dans les tourbes de Hollande, bien que celles-ci doivent leur formation à des végétaux bien divers, M. Mulder suppose que ces résines ne sont pas des débris végétaux, mais qu'ils se produisent pendant la formation des tourbes.

Dans les tourbes légères de la Frise, le même chimiste a trouvé : 1° résine α noire, fusible à 55°, soluble dans l'alcool et l'éther, et susceptible de se combiner avec l'oxyde de plomb ; une résine β brunâtre, fusible à 74°, soluble dans l'huile de naphte, dans l'éther et dans beaucoup d'alcool bouillant. Ces résines contenaient :

	α	β	β
Carbone. . . .	76,20	80,83	80,44
Hydrogène. . .	10,21	12,52	12,48
Oxygène. . . .	»	»	»

III.

GROUPE CAMPHORIQUE.

1941. Ce groupe, qui comprend le *camphre* et ses dérivés, devra plus tard se subdiviser en plusieurs sous-groupes, suivant les besoins qu'une étude plus approfondie de ces combinaisons y fait découvrir.

Il renferme les combinaisons suivantes :

Bornéol.		$C^{20}H^{18}O^{2}$,
Camphre.		$C^{20}H^{16}O^{2}$,
Acide campholique.		$C^{20}H^{18}O^{4}$,
Acide camphorique anhydre.		$C^{20}H^{14}O^{6}$,
Acide camphorique.		$C^{20}H^{16}O^{8}$,
Amides camphoriques	ac. camporamiq.	$C^{20}H^{17}NO^{6}$,
	camphorimide. .	$C^{20}H^{15}NO^{4}$,
	camphoramide. .	$C^{20}H^{18}N^{2}O^{4}$.

[1] Les analyses citées sont toutes calculées avec l'ancien poids atomique du carbone ; le poids de cet élément est par conséquent trop élevé d'environ 1 p. c. de matière.

α. *Camphre droit*[1]. Le camphre des officines existe dans le bo et dans l'écorce de plusieurs laurinées. C'est du *Laurus Campho* qu'on l'extrait généralement au Japon, à Java, à Sumatra e Bornéo, pour les besoins du commerce et de la médecine. Les Ch nois et les Japonais font bouillir les parties de l'arbre qui le co tiennent avec de l'eau, dans des chaudières recouvertes de chapiteau qui sont remplis de roseaux ou de paille de riz, où vient se co denser, sous forme de petits cristaux grisâtres, le camphre entra par les vapeurs d'eau; ce camphre brut est expédié en Europe, on le raffine, en le faisant sublimer dans des matras hémisphé ques en verre, chauffés au bain de sable. A Sumatra et à Borné on coupe le laurier-camphrier en petits tronçons, qu'on déch avec des coins, pour en extraire ensuite directement le campho qui se trouve déposé, entre les fibres du bois, en larmes ou en cr taux; un seul arbre en donne quelquefois jusqu'à 10 kilogramm

Le camphre cristallise, par la sublimation ou dans l'alcool, octaèdres ou en segments d'octaèdres. Il est blanc et demi-tran rent comme la glace, d'une densité de 0,986—0,996, d'une s veur chaude, amère et brûlante, et d'une odeur aromatique q rappelle celle du romarin. Il fond à 175° et bout à 204°; la de sité de sa vapeur a été trouvée égale à 5,317 (Dumas).

Seul, il est difficile à réduire en poudre, mais la pulvérisati s'effectue aisément après qu'on l'a arrosé de quelques gouttes d'a cool.

Il se vaporise aisément à l'air déjà à la température ordinaire cette circonstance explique les mouvements giratoires[2] auxque il donne naissance, quand on en jette quelques légers fragme sur l'eau. Sa tendance à prendre l'état gazeux est si grande, qu se sublime en petits cristaux brillants à la partie supérieure de vases où on le conserve.

L'alcool le dissout aisément; l'éther, les huiles fixes et les huile essentielles le dissolvent aussi avec facilité. L'eau n'en disso que 1/1000 de son poids, et en acquiert l'odeur et la save L'acide acétique cristallisable dissout le double de son poids d camphre. Pouvoir rotatoire de la dissolution alcoolique du cam

[1] Th. de Saussure, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XIII, 275. — Gay-Lussac, *ibid.* IX, 78. — Liebig, *ibid.*, XLVII, 95. — Dumas, *ibid.*, L, 226.

[2] Voy. sur les mouvements produits par le camphre à la surface de l'eau : Dutrochet, *Compt. rend. de l'Acad.*, XII, 2, 29, 126, 598.

e : $[\alpha] = +47,4$ pour une longueur de 100 millimètres.
es dissolutions alcalines paraissent être sans action sur le camp, ou du moins elles n'en dissolvent que très-peu. Mais si l'on se ce corps à l'action de l'hydrate de potasse, sous l'influence e température élevée et d'une forte pression, il se convertit mpholate :

$$C^{20}H^{16}O^2 + KO, HO = C^{20}H^{17}KO^4.$$

Camphre. Camphol. de potasse.

le dirigeant sur de la chaux chauffée au rouge-brun, M. Frémy tenu un liquide qu'il appelle *camphrone*[1], bouillant à 75°, et la nature et les réactions chimiques n'ont pas encore été ées. A une température encore plus élevée, le même chi- a obtenu du gaz oxyde de carbone, des gaz hydrocarbonés, ballon condensateur s'est rempli de beaux cristaux de naph-

faisant passer de la vapeur de camphre sur du fer rouge, d'Arcet[2] a obtenu une liqueur oléagineuse renfermant de la aline, ainsi qu'un hydrogène carboné, bouillant à 140°, et entant la même composition que la benzine[3].

camphre absorbe le gaz chlorhydrique en produisant une que l'eau décompose immédiatement en mettant le camphre berté ; les proportions de gaz chlorhydrique qui sont ainsi ab- ées varient considérablement suivant la température et la pres- Il absorbe également le gaz sulfureux et le gaz hyponitrique uantité variable, en donnant des huiles que l'eau décompose[4]. acide nitrique concentré dissout à froid le camphre en pro- nt une liqueur huileuse que l'eau décompose. Si l'on fait réa- l'acide à chaud, il se développe des vapeurs rutilantes, et le phre se convertit peu à peu en acide camphorique (droit) :

$$C^{20}H^{16}O^2 + O^6 = C^{20}H^{16}O^8.$$

Camphre. Ac. camphorique.

oumis à l'action de l'acide phosphorique anhydre (Dumas) ou hlorure de zinc en fusion (Gerhardt), le camphre se dédouble au et en cymène (§ 1867) :

$$C^{20}H^{16}O^2 = 2\ HO + C^{20}H^{14}.$$

Camphre. Cymène.

RÉMY, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIX, 16. — M. Frémy représente la camphrone s rapports $C^{60}H^{44}O^2$. Il y a trouvé : carbone, 85,0 ; hydrogène, 10,2 ; oxygène, 4,8.
DARCET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVI, 110.
et hydrogène carboné est peut-être le cinnamène $C^{18}H^{16}$ (§ 1661).
NEAU, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 326.

Le même hydrogène carboné paraît se produire, accom d'autres produits, par la distillation du camphre avec l'acid furique concentré. Le camphre se dissout en grande qu dans cet acide ; l'eau l'en reprécipite en plus grande part l'on met du camphre en digestion, au bain-marie, pendant ou trois jours, avec deux ou trois fois son poids d'acid furique concentré, et qu'au bout de ce temps on verse de sur le mélange, on voit surnager une huile qui devient inc par la purification. Elle possède la même composition et le état de condensation que le camphre solide. Sous l'influen la potasse solide, elle régénère effectivement ce dernier (I lande[1]).

Le chlore n'attaque pas beaucoup le camphre, même au Si on le dissout dans le protochlorure de phosphore, et qu dirige du chlore, il se produit différents produits chlorés (§ qu'il est difficile d'obtenir d'une composition constante.

Le brome se combine avec le camphre en donnant un co fort instable (§ 1945).

Lorsqu'on broie ensemble parties égales d'iode et de cam on obtient une masse brune et épaisse qui, soumise à la distill donne, outre du gaz iodhydrique, un ou deux hydrocarbu une huile oxygénée[2].

Le perchlorure de phosphore attaque le camphre. D'après expériences, il se produit de l'oxychlorure de phosphore, qu'une matière cristalline, de l'aspect et de l'odeur du cam

[1] DELALANDE, *l'Institut*, 1829, n° 307, p. 399.

[2] CLAUS, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXV, 257, et *Revue scientif.*, IX, 181.

Le produit de la distillation du mélange d'iode et de camphre se compose en partie d'une liqueur huileuse, brune et fumante, chargée d'iode et d'acide iodhy Si on l'agite avec de la potasse caustique, celle-ci dissout en petite quantité un âcre (*camphocréosote*), identique, suivant M. Schweizer, avec le carvacrol (§ La partie insoluble dans la potasse se compose d'un hydrocarbure fluide, doué agréable odeur de macis, rappelant en même temps celle de l'essence de térébe d'une densité de 0,827 à 25°, et d'un point d'ébullition variant entre 167° et M. Claus donne le nom de *camphine* à cet hydrocarbure; il suppose qu'il re $C^{18}H^{16}$, mais si l'on calcule avec le poids atomique 75 les analyses que ce chimi faites, on trouve qu'elles présentent une perte de plus de 1 p. c. Je présume que camphine n'est que du cymène impur $C^{20}H^{14}$.

La partie insoluble dans la potasse renferme en outre une certaine quantité d'hy drocarbure épais, à reflets violets, qui serait, suivant M. Claus, le même corps colophène (§ 1876).

Enfin, le produit de l'action de l'iode sur le camphre renferme aussi une matiè neuse noire (*camphorésine*).

ciel (§ 1905), peu soluble dans l'alcool, et s'altérant en partie distillation[1]; cette matière[2] renferme $C^{20}H^{16}Cl^2$. Elle reste dis- dans l'oxychlorure, et peut en être précipitée par l'eau; elle pas attaquée par la potasse alcoolique. Sa formation s'explique l'équation suivante :

$$C^{20}H^{16}O^2 + PCl^5 = PO^2Cl^3 + C^{20}H^{16}Cl^2.$$

orsqu'on chauffe un mélange de camphre et de bichlorure de eure dans un tube de verre, il se dégage de l'acide chlorhy- ne; en même temps, on remarque une odeur semblable à celle térébenthine, et il reste dans le tube une masse brun-noir qui, ée par l'alcool, laisse du calomel et une substance charbon- e.

chaud, le perchlorure d'antimoine attaque énergiquement le phre, avec dégagement d'acide chlorhydrique. Si l'on agite le uit avec de l'eau et qu'on traite le précipité par l'alcool, ce- ci en extrait une résine molle, odorante et d'une saveur fort . Distillée, cette résine dégage de l'acide chlorhydrique et des ières huileuses, en laissant beaucoup de charbon.

. *Camphre gauche*[3]. Lorsqu'on fractionne l'essence de matri- e (*Matricaria Parthenium*, L.), et qu'on recueille à part les ions qui distillent entre 200 et 220°, celles-ci déposent du phre par le refroidissement, souvent en si grande quantité elles se prennent en masse.

Ce camphre possède un pouvoir rotatoire rigoureusement égal lui du camphre des laurinées, mais en sens contraire.

Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, il se convertit en acide phorique gauche.

. *Camphre inactif*. D'après les observations de Proust, les es- ces de plusieurs labiées (romarin, marjolaine, lavande, sauge) posent souvent une matière camphrée. Le camphre de lavande a même composition[4] que le camphre des laurinées, mais il erce aucune action rotatoire sur le plan de polarisation de la ière[5].

[1] Lorsqu'on la distille à plusieurs reprises, on obtient une huile chlorée, à odeur de benthine, et paraissant renfermer $C^{20}H^{15}Cl$.

[2] 0,182 de cette matière ont donné 0,248 chlorure d'argent = 34,1 p. c. de chlore. eul, 34,3 p. c.

[3] Dessaignes et Chautard (1848), *Journ. de Pharm.*, [3] XIII, 241. — Chautard, *mpt. rend. de l'Acad.*, XXXVII, 166.

[4] Dumas, *loc. cit.*

[5] Biot, *Compt. rend. de l'Acad.*, XV, 710.

Dérivés chlorés du camphre[1].

§ 1944. Lorsqu'on dissout le camphre dans le protochlo de phosphore, et qu'on y dirige du chlore pendant quelques he le camphre échange du chlore pour de l'hydrogène. On agi produit avec de l'eau, puis avec du carbonate de soude; on tient ainsi des flocons qu'on dessèche au bain-marie. Ce pr présente une composition variable suivant la durée du passag chlore. Si l'on maintient longtemps la réaction, en la favori par la chaleur, on finit par obtenir un produit incolore, de la sistance de la cire blanche. Ce produit représente du camphre chloré $C^{20}H^{10}Cl^{6}O^{2}$; il se décompose à la distillation.

Dérivés bromés du camphre.

§ 1945. Le *bromure de camphre*[2], $C^{20}H^{16}O^{2},Br^{2}$, est un corps tallisé qui se produit lorsqu'on met le camphre en contact avec brome. Au contact de l'air, il se liquéfie promptement, en d geant du brome et en laissant du camphre. L'ammoniaque le ch subitement en camphre. La distillation le transforme également brome et en camphre, mais en même temps il se dégage un d'acide bromhydrique, et il se forme une petite quantité d'une h bromurée.

Acide campholique.

Composition : $C^{20}H^{18}O^{4} = C^{20}H^{17}O^{3},HO$.

§ 1946. Cet acide[3] se produit par l'action de l'hydrate de tasse sur le camphre. Il ne se forme qu'en petite quantité dans circonstances de pression ordinaires; on en obtient davantage opérant dans un tube bouché de la dimension des tubes à comb tion organique ; si l'on fait passer et repasser plusieurs fois de d'une extrémité du tube à l'autre la vapeur de camphre sur de chaux potassée, préalablement échauffée, une partie notable de tière finit par se transformer, et l'on parvient à extraire d'un tube 5 à 6 grammes d'acide purifié. Dans cette opération on n

[1] Claus, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXV, 257; et *Revue scientif.*, IX, 181.
[2] Laurent (1840), *Compt. rend. de l'Acad.*, X, 532.
[3] Delalande (1841), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 120.

e pas toujours la rupture du tube et la projection de la ma-
re.

Pour isoler l'acide campholique, on décompose par un acide la
tion du mélange provenant de l'action de la chaux potassée
le camphre. Il se dépose alors une masse cristalline, qu'on pu-
par la distillation.

acide campholique est blanc, et cristallise très-bien dans un
ge d'alcool et d'éther. Il entre en fusion à 80°, et bout sans
ation vers 250°. Il est insoluble dans l'eau, à laquelle il com-
que néanmoins une légère odeur aromatique. La densité de
peur a été trouvée égale à 6,058.

stillé avec de l'acide phosphorique anhydre, il donne un hy-
ène carboné $C^{16}H^{16}$, liquide et d'une densité de vapeur égale à
3. Delalande lui a donné le nom de *campholène*. Il se dégage
blement de l'oxyde de carbone dans la formation de cet
ocarbure, car on a :

$$\underset{\text{Ac. campholiq.}}{C^{20}H^{18}O^4} = C^2O^2 + 2\,HO + \underset{\text{Campholène.}}{C^{16}H^{16}}.$$

Dérivés métalliques de l'acide campholique. Campholates.

1947. L'acide campholique est monobasique.

sel de chaux, $C^{20}H^{17}CaO^4$, constitue une poudre cristalline
blanc de neige, qu'on obtient en traitant l'acide campholique
l'ammoniaque en excès, puis versant dans la liqueur presque
illante une dissolution de chlorure de calcium.

oumis à la distillation sèche, le campholate de chaux donne
huile $C^{38}H^{34}O^2$, appelée *campholone* par Delalande, et qui se
duit en vertu de la réaction suivante :

$$\underset{\text{Camphol. de chaux.}}{2\,C^{20}H^{17}CaO^4} = \underset{\text{Carbonate.}}{2\,(CO^2,\ CaO)} \quad \underset{\text{Campholone.}}{C^{38}H^{34}O^2}.$$

sel d'argent, $C^{20}H^{17}AgO^4$, obtenu en décomposant le campho-
neutre d'ammoniaque par le nitrate d'argent, se présente sous
rme de flocons caillebottés.

Acide camphorique anhydre.

Syn. : anhydride camphorique.

Composition : $C^{20}H^{14}O^{6}$.

§ 1948. On l'obtient[1] aisément en distillant l'acide camphor hydraté ou l'acide éthyl-camphorique et en faisant cristalli produit dans l'alcool bouillant.

Il se présente en beaux prismes, sans réaction acide, n' aucun goût au premier abord, mais irritant la gorge d'une m sensible, après quelque temps. Il est très-peu soluble dans froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante; l'alcool b lant le dissout en grande quantité, et le dépose, par le refroi ment, en cristaux d'une longueur considérable. L'éther le di encore mieux. A 130°, il commence à se sublimer en belles ai blanches; à 217°, il fond en un liquide incolore, entre en ébu au-dessus de 270°, et distille sans laisser de résidu. La densi cristaux est de 1,194 à 20°,5. Ils s'électrisent par le frotte comme les résines. Leur solution ne précipite pas par l'acéta plomb neutre.

L'acide camphorique anhydre ne s'hydrate pas par une éb tion de deux heures avec de l'eau (Malaguti); toutefois, si continue de faire bouillir encore pendant quelques heures, i dissout à mesure que la liqueur s'évapore, et l'on finit par le c vertir en acide camphorique hydraté. (Laurent.) Cette transfo tion est beaucoup plus prompte par les alcalis minéraux.

Il n'absorbe pas l'ammoniaque sèche, mais l'ammoniaque aqu ou alcoolique le convertit en camphoramate d'ammoniaque.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'aniline (phényl-ammoniaq il produit du phényl-camphoramate d'aniline, et de la phényl-c phorimide.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il développe l'oxyde de carbone et se convertit en acide sulfocamphorique.

[1] Bouillon-Lagrange (1799), *Ann. de Chimie*, XXIII, 153. — Laurent, *Ann. Chim. et de Phys.*, LXIII, 207. — Malaguti, *ibid.*, LXIV, 151.

Dérivés sulfuriques de l'acide camphorique anhydre.

§ 1949. *Acide sulfocamphorique*[1], $C^{18}H^{16}S^2O^{12} + 4$ aq. — Lorsqu'on introduit par petites portions de l'acide camphorique anhydre dans de l'acide sulfurique concentré et pris en excès, on obtient une dissolution parfaitement limpide; étendue d'eau, celle-ci précipite tout l'acide anhydre sans altération. Mais, si l'on chauffe le mélange jusqu'à 65°, il s'effectue un dégagement fort tumultueux d'oxyde de carbone, sans acide carbonique ni gaz sulfureux; dès qu'il a cessé, on étend d'eau, et on laisse reposer pendant quelque temps, afin que le mélange puisse déposer l'acide anhydre qui n'aurait pas été attaqué. Filtré et exposé dans le vide, le liquide dépose bientôt des cristaux, quelquefois colorés en vert, qu'on fait égoutter dans un entonnoir bouché avec de l'amiante, et qu'on comprime ensuite entre des doubles de papier joseph. On les fait redissoudre dans l'alcool, et on les fait cristalliser de nouveau jusqu'à ce qu'ils ne soient plus colorés.

La réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Ac. camphor. anhydre.}}{C^{20}H^{14}O^6} + 2\,(SO^3,\ 2\,HO) = \underset{\text{Ac. sulfocamphorique.}}{C^{18}H^{16}S^2O^{12}} + C^2O^4.$$

L'acide sulfocamphorique cristallise en prismes à 6 pans, incolores et fort amers, fort solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils perdent dans le vide 4 atomes d'eau de cristallisation.

Il fond entre 160 et 165°, et s'altère à une température plus élevée. L'acide nitrique le dissout à froid, mais avec lenteur; bouillant, il le dissout promptement, sans l'attaquer, et sans répandre de vapeurs rutilantes. L'acide sulfurique concentré le dissout, et finit par le charbonner.

§ 1950. Les *sulfocamphorates* neutres renferment $C^{18}H^{14}M^2S^2O^{12}$, l'acide sulfocamphorique étant un acide bibasique[2].

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{18}H^{14}(NH^4)^2S^2O^{12} + 2$ aq., forme des cristaux groupés en étoiles, très-solubles dans l'eau et rougissant le tournesol.

Le *sel de potasse*, $C^{18}H^{14}K^2S^2O^{12}$, se prépare en abandonnant à

[1] Ph. Walter (1843), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] IX, 177.

[2] L'acide sulfocamphorique ne dérive pas directement de l'acide camphorique comme l'acide sulfobenzoïque dérive de l'acide benzoïque. Il existe probablement un acide monobasique $C^{18}H^{15}O^6$, avec lequel l'acide sulfocamphorique présente ce dernier rapport.

l'évaporation spontanée une dissolution aqueuse d'acide sulfoca phorique; sursaturée par de la potasse, la liqueur donne par l'é poration, des aiguilles très-fines, douées d'une saveur styptiqu rafraîchissante. Ce sel est neutre au papier, très-soluble dans l'e et fort peu soluble dans l'alcool. Quelquefois on obtient aussi choux-fleurs qui paraissent constituer un sel acide.

Le *sel de baryte*, $C^{18}H^{14}Ba^2S^2O^{12}$, s'obtient sous la forme d' masse gommeuse, incolore ou légèrement jaunâtre, rougi très-légèrement le papier de tournesol, très-soluble dans l'eau peu soluble dans l'alcool.

Le *sel de baryte et de cuivre*, $C^{18}H^{14}BaCuS^2O^{12}$, s'obtient en p cipitant à froid le sel précédent par une dissolution de sulfa cuivre.

Le *sel de plomb*, $C^{18}H^{14}Pb^2S^2O^{12}$, forme une masse amor d'une saveur sucrée, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alc et rougissant le papier de tournesol.

Le *sel d'argent*, $C^{18}H^{14}Ag^2S^2O^{12}$, se produit lorsqu'on sature dissolution d'acide sulfocamphorique par l'oxyde d'argent; obtient une liqueur incolore, qui, évaporée au bain-marie, pose des croûtes cristallines, solubles dans l'eau, peu solu dans l'alcool à froid, et un peu solubles à chaud. Ce sel ro aussi le tournesol.

Acide camphorique.

Composition : $C^{20}H^{16}O^6 = C^{20}H^{14}O^6$, 2 HO.

§ 1951. On distingue trois modifications isomères de l'ac camphorique : deux d'entre elles agissent sur la lumière polari en sens contraire; la troisième se produit par la combinaison deux précédentes, et ne possède aucun pouvoir rotatoire. C trois modifications présentent entre elles les mêmes rapports l'acide tartrique droit, l'acide tartrique gauche, et l'acide para trique.

§ 1952. Acide camphorique, $C^{20}H^{16}O^8$. — On distingue l'ac droit et l'acide gauche, suivant le sens du pouvoir rotatoire.

α. *Acide camphorique droit*[1]. Cet acide, découvert par Kosegar

[1] Kosegarten (1785), *Diss. de camphora et partibus, quæ ea constituunt*; G tingue, 1785. — Bouillon Lagrange, *Ann. de Chimie*, XXIII, 152; XXVII, 19 et — Bucholz, *Journ. f. Chemie. u. Phys.* de Gehlen, IX, 332. — Brandes, *Journ. f.*

la fin du siècle dernier, se produit par l'oxydation du camphre laurinées sous l'influence de l'acide nitrique. Il a été étudié analysé par MM. Laurent et Malaguti.

On le prépare en chauffant du camphre ordinaire dans une cor- avec dix fois son poids d'acide nitrique concentré; on cohobe sieurs fois, et de temps à autre on ajoute de nouvelles portions cide; enfin on évapore le résidu. L'acide camphorique cristal- par le refroidissement; on le purifie en le dissolvant dans le bonate de potasse, de manière à en séparer une certaine quan- de camphre non décomposé, puis on précipite la solution con- rée par de l'acide nitrique. L'acide camphorique se dépose à l'état cristallisé par le refroidissement du mélange; on le fie par de nouvelles cristallisations.

Cet acide cristallise en paillettes ou en aiguilles incolores et trans- entes, qui fondent à 70°; il est d'une saveur aigre et amère à la . Peu soluble dans l'eau à froid, il s'y dissout mieux à l'ébulli- ; l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses le dissolvent lement avec facilité. (Suivant Brandes, il exige, pour se dissou- , 88,8 p. d'eau à 12°5, 70 p. à 25°, 61,5 p. à 37°5, 40,7 p. à , 23,4 p. à 62°5, 17,2 p. à 82°5, 8, 9 p. à 90° et 8,6 p. à 96°25.)

La solution de l'acide camphorique droit dévie le plan de pola- ation des rayons lumineux[2]; pouvoir rotatoire moléculaire, $[\alpha] = + 38,875$; ce pouvoir décroît considérablement par la sa- ration de l'acide par un alcali.

Sa solution précipite abondamment l'acétate de plomb neutre. Soumis à la distillation sèche, l'acide camphorique se dédouble pletement en eau et en acide anhydre; il ne reste qu'une faible licule de charbon.

u. *Phys.* de Schweigger, XXXVIII, 269. — Laurent, *Ann. de Chim.*, VIII, 269. Laurent, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIII, 207. *Compt. rend. des trav. de him.*, 1845, p. 141. — Malaguti, *ibid.*, LXIV, 151.

[2] Il existe aussi, à ce qu'il paraît, une modification résineuse de l'acide camphorique cide inactif?), qu'on obtiendrait en chauffant très-fort l'acide brut produit par l'oxyda- du camphre, pour en chasser l'acide nitrique. Il se forme ainsi une masse vis- use, laquelle, dissoute dans l'eau, dépose peu à peu de petits grains cristallins; par vaporation l'eau-mère laisse de nouveau une masse visqueuse. La solution des grains précipite pas le nitrate d'argent ammoniacal, ce qui la distingue de l'acide camphorique ordinaire. Voy. à ce sujet la note de M. Blumenau, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XVII, 119.

[3] Bouchardat, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXVIII, 319.

Il se dissout sans altération dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique concentrés.

β. *Acide camphorique gauche*[1]. M. Chautard l'a obtenu en oxydant le camphre de la matricaire par l'acide nitrique.

Il possède les mêmes propriétés chimiques et physiques que l'acide camphorique ordinaire, seulement il dévie le plan de polarisation à gauche, rigoureusement de la même quantité que l'acide ordinaire le dévie à droite.

§ 1953. Acide paracamphorique, ou acide racémique camphorique, $C^{20}H^{16}O^{8}$. — Il se produit lorsqu'on met en présence, à poids égaux, l'acide camphorique droit et l'acide camphorique gauche. Il diffère par quelques caractères de ces deux acides, et n'exerce aucune action sur la lumière polarisée (Chautard).

Dérivés métalliques de l'acide camphorique. Camphorates.

§ 1954. L'acide camphorique est bibasique; les camphorates neutres[2] se représentent par la formule générale :

$$C^{20}H^{14}M^{2}O^{8} = C^{20}H^{14}O^{6}, 2\ MO.$$

Les camphorates sont sans odeur et d'une légère saveur amère. La plupart d'entre eux sont peu solubles dans l'eau. Ils sont décomposés par les acides sulfurique, chlorhydrique, et nitrique.

Le *camphorate d'ammoniaque neutre*, $C^{20}H^{14}(NH^{4})^{2}O^{8}$, s'obtient en exposant l'acide camphorique à un courant de gaz ammoniaque sec, et balayant le produit par un courant d'air également sec. Il est très-soluble dans l'eau ; la solution a une réaction légèrement acide, sans saveur bien prononcée.

En projetant des cristaux de bicarbonate d'ammoniaque dans une dissolution bouillante d'acide camphorique, M. Malaguti a obtenu un sel en petits prismes très-blancs, à réaction acide, ayant un goût légèrement aigrelet, fusibles à quelques degrés au-dessus de 100°, et aisément solubles dans l'eau froide. Séché à 100° dans un courant d'air, ce sel a perdu 19 p. c. d'eau. Il paraît constituer un *bicamphorate*[3] de la composition $C^{20}H^{15}(NH^{4})O^{8} + 6$ aq.

[1] Chautard (1853), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVII, 166.

[2] Les camphorates décrits dans ce chapitre se rapportent tous à l'acide droit.

[3] M. Malaguti considère ce sel comme renfermant $3\ C^{20}H^{16}O^{8}$, $4\ NH^{3} + 18$ aq. Cette formule correspond à une combinaison de camphorate neutre et de bicamphorate, $C^{20}H^{14}(NH^{4})^{2}O^{8}$, $2\ C^{20}H^{15}(NH^{4})O^{8} + 18$ aq. — Ma formule pour le sel sec exige : carbone, 55,3 ; hydrog., 8,7 ; azote, 6,6. M. Malaguti a obtenu : carbone, 53,57 ; hydrog., 8,97 ;

Le *camphorate de potasse* neutre cristallise en larges paillettes rées, lorsqu'on le prépare avec l'acide camphorique hydraté. and on fait dissoudre de l'acide camphorique anhydre dans la asse, on obtient le même sel en petites aiguilles déliées, réunies groupes (Malaguti). Suivant Bucholz et Bouillon Lagrange, il issout dans 100 p. d'eau froide et dans 4 p. d'eau bouillante; e dissout également dans l'alcool. Selon Brandes, il est légère- nt déliquescent, et exige très-peu d'eau pour sa solution. (Ces ications contradictoires tiennent probablement à ce que ces istes n'ont pas opéré sur les mêmes sels; le sel peu soluble t peut-être un bicamphorate).

Le *camphorate de soude* forme des cristaux limpides, confus, lé- ement efflorescents, solubles dans 200 p. d'eau froide et dans p. d'eau bouillante, solubles dans l'alcool (Bouillon; suivant andes, il constituerait des aiguilles ou des espèces de choux-fleurs, liquescentes, solubles dans 80 p. d'alcool, et contenant 24,3 p. c. oude).

Le *camphorate de baryte* constitue des lames ou des aiguilles ables dans 600 p. d'eau bouillante (Bouillon; suivant Brandes, el n'exigerait pour sa solution que 1,8 p. d'eau à 19°, dégage- t par la chaleur 11,87 p. c. d'eau de cristallisation, et contien- it ensuite 42,66 p. c. de baryte).

Le *camphorate de strontiane* forme des feuillets incolores, beau- pp plus solubles que le sel de baryte.

Le *camphorate de chaux* neutre forme une masse non cristalline, ntre aux papiers, à peine soluble dans l'eau froide, soluble dans 200 d'eau bouillante, insoluble dans l'alcool, et contenant 7 p. c. au de cristallisation; il tombe en poussière au contact de l'air. Lorsqu'on traite le carbonate de chaux par l'acide camphorique, n obtient un sel à réaction acide, cristallisé en prismes rhomboï- aux (∞ P : ∞ P = 120°), contenant 37,5 p. c. d'eau de cris- lisation, soluble dans 5 p. d'eau froide (Bucholz, Brandes).

En faisant bouillir un lait de chaux avec l'acide camphorique hydre, M. Laurent[1] a obtenu, par l'évaporation, des pellicules anches d'un sel renfermant 20,1 p. c. de chaux. Ce sel, qui ne st déposé que d'une solution très-concentrée, ayant été repris par

te, 3,5. 6 at. d'eau de cristallisation correspondent à une perte de 19,9 p. c. par la ircation; la détermination de M. Malaguti a donné 19 p. c.

[1] LAURENT, *Compt. rend. des trav. de Chimie*, 1843, p. 149.

l'eau bouillante, paraissait être devenu insoluble. Après une lon ébullition, on a filtré et évaporé de nouveau ; quoique la liqueu très-concentrée, il ne s'est rien déposé par le refroidissement ; l'alcool y a produit un précipité blanc composé d'aiguilles mic copiques contenant 19,7 p. c. de chaux.

Soumis à la distillation sèche, le camphorate neutre de cha dédouble en carbonate de chaux et en phorone (§ 1836).

Le *camphorate de magnésie* forme des prismes solubles 6,5 p. d'eau à 2°,5, et dans 54 p. d'alcool absolu à 3°,7.

Le *camphorate d'alumine* est un sel blanc, acide aux pap d'une saveur astringente, soluble dans 200 p. d'eau froide, et une quantité moindre d'eau bouillante, fort soluble dans l'al bouillant.

Le *camphorate de zinc* est un précipité blanc.

Le *camphorate de nickel* est un précipité vert clair, peu sol dans l'eau.

Le *camphorate de cuivre*, $C^{20}H^{4}Cu^{2}O^{6}$ (à 100°), s'obtient double décomposition, sous la forme d'un précipité vert c presque insoluble dans l'eau. Il donne avec l'ammoniaque combinaison cristallisable.

Le *camphorate de fer* (sel ferrique) s'obtient sous la forme précipité volumineux, brun clair, insoluble dans l'eau, lorsqu mélange un camphorate alcalin avec un sel ferrique.

Le *camphorate de manganèse* s'obtient sous la forme de paill cristallines, fort solubles dans l'eau, par l'évaporation sponta d'une dissolution de carbonate de manganèse dans l'acide ca phorique. Les sels manganeux ne sont pas précipités par les ca phorates alcalins.

Le *camphorate d'uranyle* est un précipité jaunâtre.

Le *camphorate d'étain* (sel stanneux) constitue un précipité bla

Le *camphorate de plomb* est un précipité blanc, insoluble d l'eau.

Le *camphorate d'argent* est un précipité blanc, fusible, se co rant par la lumière.

Le *camphorate de mercure* (sel mercureux) est un précip blanc, presque insoluble dans l'eau.

Le *camphorate de platine* s'obtient sous la forme d'un précip blanc (?), un peu soluble dans l'eau, par le mélange du camphor de soude avec le bichlorure de platine (Brandes).

Dérivés méthyliques, éthyliques.... de l'acide camphorique. Éthers camphoriques.

1955. *Acide méthyl-camphorique*[1], ou camphométhylique, $H^{16}O^{8} = C^{20}H^{15}(C^{2}H^{3})O^{8}$. — On l'obtient, par le même procédé l'acide éthyl-camphorique, en substituant l'esprit de bois à ool. Après la troisième distillation, la cornue contient un li-de visqueux fortement coloré en brun, qu'on lave avec de l'eau enlever l'acide méthyl-sulfurique qui s'est formé dans la réac-; le résidu de ce lavage se change en une masse cristalline, lors-l'abandonne à lui-même, pendant plusieurs jours, sous ou à l'air libre. Si, après avoir exprimé ces cristaux entre des les de papier non collé, on les fait bouillir avec de l'eau, on t un liquide incolore et acide au fond et à la surface duquel ouvent des gouttelettes huileuses ; celles-ci se transforment, ont de quelques jours, en groupes de cristaux nets, brillants olores.

s cristaux sont l'acide méthyl-camphorique. Ils se présentent t sous la forme d'aiguilles longues de plusieurs centimètres et pés autour d'un centre, tantôt sous celle de petites lames hexa-les ou quadrilatères. Mis en dissolution dans l'éther, ils don-, par une évaporation très-lente, des prismes très-nets, appar-t au système rhombique, avec la combinaison P. ∞ P. ∞ P ∞. aison des faces, ∞ P : ∞ P = 106° 30′ ; ∞ P̈ ∞ : ∞ P = 45′ ; ∞ P̈ ∞ : P = 115° 25′ et 66° 4′ ; P : P = 160° 30′ ; les la-quadrilatères sont hémièdres, et ne présentent que $\frac{P}{2}$. ∞ P̈ ∞, un clivage perpendiculaire à ∞ P ∞.

'acide méthyl-camphorique est très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. Les solutions sont acides et dévient à droite les rayons de la lumière polarisée; oir rotatoire pour 100^{mm}, $[\alpha] = +51°,4$.

fond à 68° environ, et reste longtemps visqueux après le re-issement. A la distillation, il donne de l'acide camphorique dre, un liquide visqueux et un léger résidu de charbon.

uilli avec de la potasse caustique, il dégage de l'esprit de bois, transforme en camphorate.

s dissolutions aqueuses et alcooliques de l'acide méthyl-cam-

[1] (1853), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVIII, 483.

phorique donnent avec l'acétate de plomb, un précipité blanc, cri tallin, soluble dans un excès d'acétate, et avec l'acétate de cuiv un précipité verdâtre et cristallin. Elles troublent l'eau de baryte; trouble disparaît par l'addition d'une goutte d'acide nitrique. El sont sans action sur l'eau de chaux et sur les sels de baryte solubl elles produisent un léger trouble dans le nitrate d'argent; l'oxy d'argent en est réduit et donne naissance à un dépôt noirâtre.

§ 1956. *Acide éthyl-camphorique*[1], ou camphovinique, $C^{20}H^{15}$ $= C^{20}H^{15}(C^4H^5)O^2$. — Quand on fait bouillir un mélange de 10 d'acide camphorique, 20 p. d'alcool absolu et 5 p. d'acide sulf rique en cohobant plusieurs fois, on obtient un résidu qui, étend d'eau, forme un dépôt huileux d'acide éthyl-camphorique.

A la température ordinaire, celui-ci a la consistance de la m lasse; il est transparent, incolore, possède une odeur particuli et une saveur amère très-agréable, non acide. Il est très-peu so ble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,095 à 20,5.

Mis en contact avec du papier de tournesol, il ne le rougit qu' près quelque temps. Il se dissout dans les solutions alcalines, d il est précipité par les acides; mais par l'ébullition il se décom pose. L'eau elle-même détermine ce dédoublement par suite d contact très-prolongé ou d'une longue ébullition.

Soumis à la distillation sèche, l'acide éthyl-camphorique don de l'eau, de l'acide-camphorique anhydre et du camphorate d' thyle, ainsi qu'une très-petite quantité d'alcool et de gaz carbur provenant sans doute d'une décomposition secondaire. On a d' leurs :

$$\underset{\text{Ac. éthyl-camphor.}}{2\,C^{20}H^{15}(C^4H^5)O^5} = 2\,HO + \underset{\text{Ac. camphor. anhyd.}}{C^{20}H^{14}O^6} + \underset{\text{Camphorate d'éthyle.}}{C^{20}H^{14}(C^4H^5)^2O^6}.$$

Sa dissolution alcoolique précipite abondamment par l'acét neutre de plomb.

§ 1957. Le *sel d'ammoniaque* s'obtient en versant de l'ammoniaq dans une solution alcoolique d'acide éthyl-camphorique, en ay soin qu'il ait toujours un excès de cet acide; pour se débarras ensuite de ce dernier, on verse de l'eau sur la masse, qui précipi alors l'excédant d'acide éthyl-camphorique sous la forme d' huile épaisse. La solution de l'éthyl-camphorate d'ammoniaque e limpide, sans odeur d'ammoniaque, et présente une réaction alcalin

[1] Malaguti (1837), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLIV, 151

les sels de baryte, de chaux, de strontiane, de magnésie et de ganèse, sont solubles dans l'eau.

les sels de zinc, de cuivre, de plomb et de mercure y sont insolu- ou peu solubles; le sel de cuivre qu'on obtient en précipitant le te par l'éthyl-camphorate d'ammoniaque paraît être un sous- (sel sesquibasique).

e sel d'argent, $C^{24}H^{19}AgO^{8}$, s'obtient sous la forme d'un pré- é gélatineux, lorsqu'on verse du nitrate d'argent dans la solu- de l'éthyl-camphorate d'ammoniaque.

1958. *Camphorate d'éthyle*[1], ou éther camphorique, $C^{28}H^{24}O^{8}$ $C^{20}H^{14}(C^{4}H^{5})^{2}O^{8}$. — Ce corps se forme dans la distillation sèche acide éthyl-camphorique; on l'obtient en versant de l'eau dans ux-mères alcooliques d'où est précipité ce dernier. Pour l'a- pur, on le fait bouillir avec de l'eau alcalisée, on le déssèche le vide, on le distille après l'avoir lavé, et on le dessèche de eau dans le vide.

est une huile d'une couleur légèrement ambrée, d'une saveur e fort désagréable, et d'une odeur forte. Sa densité est de à + 16°. La matière entre en ébullition à + 285 ou 287°; à ues degrés au-dessus, elle s'altère, brunit, et laisse un résidu ; mais le produit de la distillation est très-pur après avoir été Elle est parfaitement neutre, et insoluble dans l'eau.

ne lessive concentrée et bouillante de potasse la décompose ment, à la manière de tous les éthers. L'acide sulfurique la nt à froid sans la décomposer, et on peut l'en séparer de nou- en versant la dissolution dans l'eau; à chaud, il y a décompo- sans dégagement d'acide sulfureux et sans production de bon. Les acides chlorhydrique et nitrique ne l'altèrent ni à d ni à froid.

e camphorate d'éthyle bichloré[2], $C^{20}H^{14}(C^{4}H^{3}Cl^{2})^{2}O^{8}$, se produit l'action du chlore sur l'éther camphorique. Le chlore attaque ent cet éther, en l'épaississant et en dégageant de l'acide hydrique. Le produit est neutre, d'une saveur amère et persis- ; il est soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,386 14°. Quand on le chauffe, il devient très-fluide, et s'altère t de bouillir. Une dissolution aqueuse de potasse ne l'attaque

[1] Malaguti (1837), *loc. cit.*
[2] Malaguti (1839), *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXX, 360.

presque pas, mais la potasse alcoolique le convertit en camp rate, acétate et chlorure potassiques :

$$\underset{\text{Camp. d'éth. bichloré.}}{C^{20}H^{14}(C^4H^3Cl^2)^2O^8} + 8\,(KO,HO) = \underset{\text{Camphorate.}}{C^{20}H^{14}K^2O^6} + 2\,\underset{\text{Acétate.}}{C^4H^3KO^4} + 4\,KCl + 8\,HO.$$

Amides camphoriques.

§ 1959. On connaît trois amides camphoriques, ainsi que de rivés phényliques (anilides) de ces amides, savoir :

Acide camphoramique . $C^{20}H^{17}NO^6 = \underset{\text{Bicamphor. d'ammon.}}{C^{20}H^{15}(NH^4)O^8} - 2$

Camphorimide . . . . . $C^{20}H^{15}NO^4 = \underset{\text{Bicamphor. d'amm.}}{C^{20}H^{15}(NH^4)O^8} - 4$

Camphoramide . . . . . $C^{20}H^{18}N^2O^4 = \underset{\text{Camphor. d'amm. neutre.}}{C^{20}H^{14}(NH^4)^2O^4} - 4$

§ 1960. Acide camphoramique [1], $C^{20}H^{17}NO^6$. — Pour obten cide camphoramique, on emploie une dissolution étendue de phoramate d'ammoniaque. On y verse de l'acide chlorhyd et l'on évapore la dissolution à une très-douce chaleur. Il se d alors de l'acide camphoramique cristallisé. Pour purifier cet on le fait dissoudre dans de l'alcool faible, et on abandonne queur à l'évaporation spontanée. Au bout de quelques jours, trouve de magnifiques cristaux. Si l'on emploie des liquides concentrés, l'acide chlorhydrique ne précipite qu'un acide siru

L'acide camphoramique est incolore, assez soluble dans chaude, beaucoup moins soluble dans l'eau froide. Si l'on en une goutte saturée à chaud sur le porte-objet du microsc on voit se former une très-jolie cristallisation : ce sont d'abor rhombes parfaits, traversés par deux diagonales ; puis les ang gus se tronquent, de sorte que les rhombes s'allongent peu à dans le sens de la petite diagonale.

Il est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau ; il y cristalli gros prismes droits rectangulaires, transparents et parfaite nets. Combinaison observée, $\infty \dot{P} \infty$. $\infty \dot{P} \infty$. $\ddot{P} \infty$, avec ∞P subordonnés. Inclinaison des faces, $\ddot{P} \infty : \ddot{P} \infty = 114° 30'$; $\infty \dot{P} \infty = 122° 45'$; $\ddot{P} \infty : P = 155°$; $\infty \dot{P} \infty : \infty P = 131$

Lorsqu'on en fait fondre une petite quantité sur une feui

[1] Laurent (1845), Compt. rend. des trav. de Chim., 1845, p. 141.

re, il cristallise en partie en rhombes par le refroidissement ; le te se solidifie lentement, en donnant une matière vitreuse translente.

Le sel d'ammoniaque, $C^{20}H^{16}(NH^4)O^6 + 2$ aq., s'obtient avec mmoniaque et l'acide camphorique anhydre. Celui-ci ne se comne pas directement avec le gaz. Pour faire réagir les deux corps, fait dissoudre de l'acide camphorique anhydre dans de l'alcool abet bouillant jusqu'à saturation ; puis, pendant que la dissolution encore bouillante, on y fait passer un courant d'ammoniaque, laissant refroidir peu à peu. La saturation achevée, on abane la dissolution dans un lieu frais. Au bout de 24 heures, on ent ainsi un sel bien cristallisé. L'eau-mère donne encore des aux par une douce évaporation; pour purifier ce sel, on le lave lement avec un peu d'alcool absolu.

e sel a un goût légèrement acide, amer, très-fugace, et fond °.

diffère du bicamphorate d'ammoniaque, dont il a la compo- centésimale, en ce qu'il ne précipite pas les sels de plomb, nt et de cuivre.

sel de plomb renferme $C^{20}H^{16}PbNO^6$. Lorsqu'on verse une ution aqueuse et froide de camphoramate d'ammoniaque de l'acétate de plomb, il ne se forme pas de précipité. Si l'on les dissolutions alcooliques concentrées et bouillantes de ces sels, le premier étant employé en excès, il n'y a pas encore écipité; mais, par le refroidissement, il se dépose de petites lles de camphoramate de plomb.

sel d'argent renferme $C^{20}H^{16}AgNO^6$. En mêlant des disso- ns alcooliques bouillantes et concentrées de camphoramate moniaque et de nitrate d'argent, on n'obtient pas de précipité. e refroidissement, la liqueur se prend en une gelée translucide examinée au microscope, offre un réseau d'aiguilles très-lon- et si minces, qu'elles sont à peine visibles par un grossissement o.

1961. *Acide phényl-camphoramique* [1], ou camphoranilique, $NO^6 = C^{20}H^{16}(C^{12}H^5)NO^6$. — On l'obtient en précipitant par de nitrique la liqueur ammoniacale provenant du traitement oduit de la réaction de l'aniline et de l'acide camphorique ydre. Il se présente sous deux modifications, l'une résineuse,

[1] RENT et GERHARDT (1838), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 191.

[illegible]. Il est très-peu soluble dans l'eau bouillant [illegible] la solution dépose des traces d'acide cris[illegible] dans l'alcool et dans l'éther.

[illegible] on chauffe l'acide résineux pour le dessécher, i[illegible] cristallise en partie, tandis qu'une autre partie [illegible].

[illegible] légèrement avec de l'acide sulfurique concentr[illegible] de l'oxyde de carbone. Fondu légèrement avec d[illegible] caustique, il dégage de l'aniline.

[illegible] on distille l'acide phényl-camphoramique, il se réso[illegible] en aniline et en acide camphorique anhydre :

$$C^{20}H^{16}(C^{12}H^{5})NO^{6} = C^{20}H^{14}O^{6} + C^{12}H^{7}N.$$

Ac. phényl-camph. — Ac. camphor. anhyd. — Aniline.

[illegible] *d'ammoniaque*, de *chaux et de baryte* sont solu[illegible]

[illegible] *d'argent*, $C^{32}H^{20}AgNO^{6}$, est un précipité blanc, u[illegible] dans l'eau, qu'on obtient en mélangeant le sel d'a[illegible] avec le nitrate d'argent.

[illegible]. Camphorimide [1], $C^{20}H^{15}NO^{4}$. — Ce composé p[illegible] soit en chauffant à 150 ou 160° du camphoramate [illegible], soit en distillant ce sel, soit encore en fondant ou [illegible] acide camphoramique.

[illegible] on fond à 150° le sel ammoniacal, il se dégag[illegible] ammoniaque. Il reste une matière incolore qui s[illegible] refroidissement sans cristalliser. Pour la purifier, [illegible] dans l'alcool bouillant ; elle cristallise alors p[illegible] refroidissement.

[illegible] camphorimide est incolore, volatile à une très-haut[illegible], elle distille sans altération. Une partie de sa vapeu[illegible] sous la forme d'une poudre blanche qui, examine[illegible], présente des feuilles de fougère, dont les fol[illegible] être terminées par des dodécaèdres rhomboïdaux.

Elle se dissout facilement dans l'alcool bouillant, et c[illegible] par le refroidissement, en feuilles de fougère élégam[illegible] coupées. Si le refroidissement est très-lent, elle donne c[illegible] hexagonales très-allongées et obliques. Si l'on évapore sa[illegible] tion dans l'alcool faible, elle se dépose peu à peu sous[illegible]

[1] Laurent (1845), Compt. rend. des trav. de Chim., 1845, p. 1[illegible].

matière gommeuse et transparente qui se solidifie au bout
heures en tubercules opaques.

issolution alcoolique, mise en ébullition avec la potasse,
légager de l'ammoniaque.

se dissout dans l'acide sulfurique concentré à l'aide d'une
chaleur. Si l'on verse quelques gouttes d'eau dans la solu-
e forme un dépôt blanc cristallin.

3. *Phényl-camphorimide* [1] ou camphoranile, $C^{22}H^{19}NO^4$ =
$^{12}H^5)NO^4$. — Produit de la réaction de l'acide camphorique
et de l'aniline :

$$^{20}H^{14}O^6 + C^{12}H^7N = C^{20}H^{14}(C^{12}H^5)NO^4 + 2\,HO.$$

ph. anhyd. Aniline. Phényl-camph.

ne versée sur l'acide camphorique anhydre ne paraît pas
iner ; mais, si l'on chauffe le mélange, on obtient deux ani-
produit, très-soluble dans l'alcool, reste vitreux par le
ement ; on le reprend par l'ammoniaque étendu et
Celle-ci dissout l'acide phényl-camphoramique, tandis
ényl-camphorimide reste à l'état insoluble.

ps est fort soluble dans l'éther, et y cristallise facilement
aiguilles qui paraissent distiller et se sublimer sans altéfond à 116 degrés et donne, par le refroidissement, une
peu cristalline ; il est insoluble dans l'eau froide et fort
ans l'alcool, ainsi que dans l'éther, où il y cristallise faci-
Bouilli avec de l'eau, il entre en fusion, s'y dissout un peu
lise en petite quantité par le refroidissement. Si on le traite
grande quantité d'eau, à laquelle on ajoute un peu d'al-
e dissout par l'ébullition et cristallise, par le refroidisse-
belles aiguilles brillantes, souvent d'un pouce de long.

solution dans un mélange d'eau et d'alcool auquel on a
peu d'ammoniaque, donne, par le nitrate d'argent, un
cristallin, renfermant probablement $C^{20}H^{13}Ag(C^{12}H^5)NO^4$.

olution aqueuse de potasse n'attaque pas la phényl-cam-
le, mais la potasse en fusion en dégage de l'aniline. Bouillie
ammoniaque concentrée, additionnée d'un peu d'alcool,
l-camphorimide finit par s'attaquer, et la solution dépose
les aiguilles de phényl-camphoramate d'ammoniaque.

. Camphoramide [2], $C^{20}H^{18}N^2O^4$. — Lorsqu'on fait passer

r et Gerhardt (1848), *Annal. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 191.
r (1842), *Revue scientif.*, X, 123.

Acide cuxanthique,

Acide gaïacique (résine de gaïac, hydrure de gaïacile, et

Acide gentianique,

Acides colorants des lichens (acide chrysophanique, aci que, acide érythrique, acide lécanorique, acide parellique évernique, orcines et dérivés).

Acide mellique,

Acide roccellique,

Acide santonique,

Acides tanniques (acide gallotannique, acide gallique cachoutannique, catéchine, acide cafétannique, acide mori que, acide quercitannique, acide quinotannique),

Acide vératrique,

Acides peu connus ou douteux.

ACIDES DE LA BILE.

§ 1966. Nous allons décrire dans ce chapitre plusieur azotés qui, en combinaison avec la soude et d'autres bases, tuent la bile des animaux; ces acides sont : l'*acide tauro* (§ 1967), l'*acide cholique* et l'*acide hyocholique.*

Acide taurocholique. . $C^{52}H^{45}NO^{14}S^{2}$,
Acide cholique. . . . . $C^{52}H^{43}NO^{12}$,
Acide hyocholique. . . $C^{54}H^{43}NO^{10}$.

Ces acides sont étroitement liés sous le rapport des me phoses chimiques. L'acide taurocholique et l'acide choli dédoublent, sous l'influence des acides minéraux ou des alc *acide cholalique* (§ 1973) et en un autre corps (l'acide tau lique en taurine, § 437, et l'acide cholique en sucre de g § 129). En perdant, les éléments de l'eau, cet acide cholali convertit en *acide choloïdique* (§ 1975) et en *dylysine :*

Acide cholalique. . $C^{48}H^{40}O^{10}$,
Acide choloïdique. . $C^{48}H^{38}O^{8}$,
Dylysine. .. . . . . $C^{48}H^{36}O^{6}$.

Avant de se transformer en acide cholalique, l'acide ch peut simplement éliminer de l'eau, et se convertir en *acide nique :*

Acide cholonique. . $C^{52}H^{41}NO^{10}$.

Cet acide cholonique est remarquable en ce qu'il represen

nologue de l'acide hyocholique, lequel se comporte comme lui comme l'acide cholique, sous l'influence des acides et des als en donnant des produits semblables (*acide hyocholalique*, *le hyocholoïdique, hyodylysine*, § 1980).

A la suite des acides précédents, se trouve décrite la *cholestérine* s'y rattache naturellement, en ce qu'elle donne les mêmes prots d'oxydation :

Cholestérine. . $C^{52}H^{44}O^{2}$.

Enfin, l'*acide lithofellique* a dû trouver place dans le même chape, l'origine de cette substance rendant très-probable quelque enté chimique entre elle et les acides de la bile.

§ 1967. Acide taurocholique[1], choléique ou sulfocholéique, $H^{45}NO^{14}S^{2}$. — Cet acide, remarquable en ce qu'il renferme du fre, est contenu en petite quantité à l'état de sel de soude dans bile de bœuf. La bile de poisson se compose presque exclusivent de taurocholates, et ne renferme que de petites quantités du non sulfuré (cholate de soude) qui domine dans la bile de uf.

Voici, suivant M. Heintz[2], un procédé qui semble donner de de taurocholique assez pur. On ajoute de l'acétate neutre de mb à la bile de bœuf, aussi longtemps qu'il se forme un précité (qu'on peut employer à la préparation de l'acide cholique); filtre et on ajoute à la liqueur filtrée une petite quantité de s-acétate de plomb, qui occasionne un léger précipité; on sée celui-ci par le filtre, on ajoute une nouvelle quantité de s-acétate, on filtre de nouveau, et l'on répète alternativement précipitations et les filtrations, jusqu'à ce que le précipité soit plastique et entièrement blanc. Ensuite, le mélange ayant été ore filtré, on précipite complétement par un excès de sous-tate additionné d'un peu d'ammoniaque, et on décompose le cipité par l'hydrogène sulfuré après l'avoir dissous dans l'alcool lusieurs reprises et précipité par l'eau. Finalement on éva-e dans le vide la liqueur séparée du sulfure de plomb à l'aide filtre.

On obtient ainsi un sirop épais qui finit par se boursoufler, laissant une masse bulleuse qu'on peut réduire en une poudre ièrement blanche. Celle-ci se dissout en totalité dans l'eau

[1] Strecker (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 30.
[2] (1847), *Lehrb. der Zoochemie*, p. 367

froide. Mais si, au lieu d'évaporer dans le vide la solution de l'acide taurocholique, on la concentre à l'aide de la chaleur ou qu'on chauffe à 100° l'acide sec, il ne donne plus qu'une solution trouble.

L'acide taurocholique n'a pas encore été analysé. Mais M. Strecker a reconnu qu'en traitant par les alcalis bouillants le mélange d'acide taurocholique et d'acide cholique, on obtient de l'acide cholalique, de la taurine (§ 437) et du sucre de gélatine (§ 129); or, la métamorphose de l'acide cholique, dans ces conditions étant connue, on peut déduire de cette réaction la composition de l'acide taurocholique. On a, en effet :

$$\underset{\text{Ac. taurocholique.}}{C^{52}H^{45}NO^{14}S^2} + 2\,HO = \underset{\text{Taurine.}}{C^4H^7NO^6S^2} + \underset{\text{Ac. cholalique.}}{C^{48}H^{40}O^{10}}.$$

§ 1968. Les *taurocholates* présentent en général les propriétés suivantes : les sels à base alcaline sont très-solubles dans l'alcool et l'eau, insolubles dans l'éther; ils n'ont aucune action sur le tournesol ; longtemps en contact avec l'éther, ils finissent par cristalliser. Leur solution aqueuse a une saveur fort sucrée avec un arrière-goût amer. Ils ne précipitent pas immédiatement par les acides, mais, par l'ébullition, le mélange sépare de l'acide choloïdique ; le liquide renferme alors de la taurine. Les sels alcalins ne précipitent pas les sels de chaux, de baryte et de magnésie ; ils ne précipitent pas non plus l'acétate neutre de plomb, mais, avec le sous-acétate, ils donnent des flocons blancs qui se prennent peu à peu en une masse emplastique ; le précipité se dissout entièrement par l'ébullition, et se sépare de nouveau par le refroidissement. L'acétate de cuivre ne précipite pas les taurochorates alcalins ; mais on obtient des flocons blancs bleuâtres par l'addition d'une petite quantité d'ammoniaque. Ils ne précipitent pas le nitrate d'argent, même par l'addition de l'ammoniaque ; une partie de l'argent se réduit par l'ébullition.

Avec l'acide sulfurique et une solution de sucre, les taurocholates donnent une coloration violette ou pourpre comme les cholates.

Le *sel de baryte* peut s'obtenir à l'état cristallisé, suivant M. Lieberkühn, si l'on sature par l'eau de baryte l'acide taurocholique (préparé par le procédé de M. Heintz), qu'on évapore la solution au bain-marie, et qu'on reprenne le résidu par l'alcool.

joutant un peu d'éther à la solution alcoolique, on en préci-
le taurocholate de baryte à l'état d'une masse résineuse qui
nt cristalline au bout de quelques jours.

sel de cuivre est moins soluble dans l'eau que dans l'alcool.

1969. Acide cholique, $C^{52}H^{43}NO^{12}$. — Cet acide[1], dont on
la découverte à L. Gmelin, compose, à l'état de sel de soude,
rtie essentielle de la bile de bœuf, où il est mêlé avec de pe-
quantités d'un acide sulfuré (acide taurocholique) et d'autres
ances étrangères (mucus, cholestérine, acide margarique).
omposition et les métamorphoses de l'acide cholique ont
culièrement été étudiées par M. Strecker.

ici le procédé que ce chimiste recommande comme parti-
rement avantageux pour la préparation de cet acide. On
: par l'alcool bouillant de 85 centièmes le précipité formé par
tate de plomb dans la bile récente, on filtre à chaud, de ma-
: à obtenir une solution de sel de plomb assez concentrée
· se troubler par le refroidissement. On épuise par l'alcool
sidu sur le filtre, et l'on emploie cet alcool au traitement de
eaux précipités. On fait passer de l'hydrogène sulfuré dans
lution concentrée et chaude, on sépare le sulfure par le filtre,
ı le lave avec beaucoup d'eau; quand le liquide commence à
ubler, on l'abandonne au repos. Au bout de douze heures, on
uve converti en une masse cristalline et blanche, qu'on lave
au froide.

ı méthode suivante fournit plus de produit : on évapore à
cité de la bile de bœuf récente, au bain-marie ou au bain de
:, on réduit le résidu en poudre grossière, et on le traite à
l par de l'alcool absolu. La liqueur ayant été filtrée, on y ajoute
eu d'éther, et on l'abandonne au repos; au bout de quelques
es, le fond du vase est recouvert d'une masse emplastique, très-
rée. Après en avoir décanté la liqueur, on traite celle-ci par
ouvelles quantités d'éther. Il s'y produit alors, par le repos,

[1] Gmelin (1824), *Handb. der Cheoret. Chem.*, 3e édit., II, p. 833. — Demarçay, *de Chim. et de Phys.*, LXVII, 177. — Berzélius, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, III, 139; XLIII, 1. — Kemp, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXVIII, 154. — Theyer Blosser, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLVIII, 77; L, 235. — Platner, *Ueber Natur und den Nutzen der Galle*, et *Journ. f. prakt. Chem.*, XL, 129. — Ver- *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIX, 311. — Mulder, *Untersuch. über die Galle*, tion allemande de Voelcker. *Scheikundige Onderzoekingen*, V, 1. — Strecker, *der Chem u. Pharm.*, LXV, 9; LXVII, 1; LXX, 161 et 166.

beaucoup de cristaux plumeux (bile cristallisée de Platner) d la quantité va pendant quelque temps en augmentant. On en cante la partie restée liquide, on lave le résidu avec un peu ther, et on le dissout, encore chargé d'éther, dans l'eau. La s tion est ensuite additionnée d'acide sulfurique dilué, jusqu'à qu'elle devienne laiteuse et abandonnée à elle-même. Dou vingt-quatre heures après, toute la liqueur se trouve rempli cristaux, ordinairement mêlés de gouttes huileuses ; on les jett un filtre et on les lave à l'eau froide.

L'acide cholique préparé par l'une ou l'autre méthode pas encore chimiquement pur : il est mêlé d'une certaine q tité d'un corps isomère, l'acide paracholique, dont il faut en le débarrasser. A cet effet, on traite par l'eau bouillante les taux d'abord lavés à l'eau froide : l'acide paracholique reste à l'état insoluble sous la forme de paillettes incolores, tandis l'acide cholique se dissout et cristallise par le refroidissement liqueur.

L'acide cholique se présente sous la forme de fines aig blanches, très-volumineuses, qui se contractent beaucoup p dessiccation, et recouvrent alors le papier d'un enduit min soyeux. 1000 p. d'eau froide en dissolvent 3,3 p. ; 1000 p. d bouillante en dissolvent 8,3 p. ; la solution aqueuse et fro une saveur à la fois sucrée et un peu amère, rougit le tourne ne donne pas de réactions avec les acides, l'acétate de plomb, l blimé corrosif et le nitrate d'argent ; le sous-acétate de plo occasionne un léger précipité.

Cet acide se dissout aisément dans l'alcool ; la solution é évaporée au bain-marie, laisse un résidu d'abord sirupeux, résinoïde. Si l'on mélange la solution alcoolique avec de l'eau qu'à ce que le liquide devienne laiteux, on voit s'en séparer bout de vingt-quatre heures, des cristaux aiguillés, tout le liq s'éclaircissant en même temps. L'acide est fort peu soluble d l'éther.

Composition de l'acide cholique :

	Strecker.						Mulder.			$C^{52}H^{4}$
Carbone. .	67,31	67,26	66,97	66 88	67,07	66,80	66,6	66,6	66,9	67,
Hydrogène. .	9,33	9,33	9.58	9.22	9,33	9,28	9,2	9,3	9.3	9,
Azote.	3,25	»	»	»	»	»	3,3	3,2	»	3,
Oxygène . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	20,
										100,

La formule $C^{52}H^{43}NO^{12}$, proposée par M. Strecker, se trouve trôlée par les métamorphoses de l'acide cholique.

L'acide cholique se dissout aisément dans l'ammoniaque aqueuse, i que dans les lessives étendues de potasse et de soude ; il se out aussi dans l'eau de baryte. L'addition des acides, même de ide acétique, précipite de ces solutions une matière résineuse, se convertit par le repos en cristaux semblables à la wawellite. e transformation de l'acide en cristaux s'effectue encore plus idement par l'éther qui a aussi la propriété de rendre cristal- les cholates amorphes.

orsqu'on maintient l'acide cholique en ébullition avec de la sse, il se transforme en acide cholalique et en sucre de gélatine 29) :

$$\underset{\text{Ac. cholique.}}{C^{52}H^{43}NO^{12}} + 2\,HO = \underset{\text{Ac. cholalique.}}{C^{48}H^{40}O^{10}} + \underset{\text{Sucre de gélatine.}}{C^{4}H^{5}NO^{4}}.$$

l existe donc entre l'acide cholique et l'acide cholalique le e rapport qu'entre l'acide hippurique et l'acide benzoïque. e baryte caustique et bouillante détermine le même dédouble- t de l'acide cholique. Si, après que la réaction s'est opérée, épare l'acide cholalique par l'acide sulfurique, puis l'excédant de sulfurique par l'ébullition avec de l'hydrate de plomb, et lomb entré en dissolution par l'hydrogène sulfuré, on obtient liqueur qui donne, par l'évaporation, des cristaux de sucre de tine.

L'acide acétique dissout l'acide cholique; la solution, étant donnée à l'évaporation, dépose l'acide cholique sous forme talline.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés dissol- t aisément à froid l'acide cholique; l'eau reprécipite ce dernier. s, si l'on porte à l'ébullition, la solution acide se trouble et se re des gouttes oléagineuses qui se solidifient peu à peu. Ce duit constitue l'acide cholonique (§ 1972) :

$$\underset{\text{Acide cholique.}}{C^{52}H^{43}NO^{12}} = 2\,HO + \underset{\text{Acide cholonique.}}{C^{52}H^{41}NO^{10}}.$$

Lorsqu'on dissout l'acide cholique dans l'eau et qu'on maintient ullition avec l'acide chlorhydrique, on finit par obtenir un ps insoluble dans l'alcool froid, et soluble dans l'éther bouil- t. C'est la dyslysine, $C^{48}H^{36}O^{6}$. Avant ce produit final, on obtient corps intermédiaire, l'acide choloïdique de M. Demarçay. Cette tamorphose est accompagnée, comme dans le cas des alcalis, de

la formation du sucre de gélatine. La dyslysine et l'acide ch dique ne diffèrent de l'acide cholalique que par les élément l'eau.

Lorsqu'on ajoute à l'acide cholique ou à la solution d'un c late quelques gouttes d'une solution du sucre, puis de l'acide furique concentré, il se produit, par une douce chaleur, une c ration violette ou pourpre qui disparaît de nouveau par l'addi de l'eau.

§ 1970. Les *cholates* se représentent d'une manière générale la formule :

$$C^{52}H^{42}M\ddot{N}O^{12} = C^{52}H^{42}\ddot{N}O^{11}, MO.$$

Tous les cholates sont solubles dans l'alcool.

La solution des cholates présente une saveur sucrée, légère amère.

Le *sel d'ammoniaque* ressemble beaucoup au sel de potass de soude.

Si l'on fait passer du gaz ammoniaque sec dans une solution cide cholique dans l'alcool absolu, de manière qu'il ne se fo pas encore de précipité, il s'y produit, au bout de quelque te des aiguilles dont le nombre augmente encore par le repos des flacons bouchés. Elles se produisent plus rapidement par l' dition de l'éther au liquide. Elles perdent beaucoup d'am niaque par l'exposition dans le vide.

Le *sel de potasse* ressemble beaucoup au sel de soude.

Le *sel de soude*[1] renferme $C^{52}H^{42}Na\ddot{N}O^{12}$, et constitue en gra partie la bile de bœuf. On l'obtient à l'état de pureté en dissol l'acide cholique dans le carbonate de soude et évaporant à sicc on peut aussi agiter une solution alcoolique d'acide cholique avec carbonate de soude effleuri, et évaporer l'alcool. On dissout le ré dans l'alcool absolu, et l'on ajoute de l'éther à la solution. Le c late de soude se sépare alors en aiguilles incolores, groupées étoiles, et entièrement semblables à la bile cristallisée. Il est soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool absolu. 1000 d'alcool dissolvent, à 15°, 39 p. de cholate de soude. Par l'éva ration de sa solution aqueuse, ce sel se sépare sur les bords de capsule, sous la forme de croûtes ondulées et amorphes; la soluti alcoolique se comporte de la même manière, si on l'évapore

[1] C'est le cholate de soude impur qui constitue la *biline* de Berzelius.

marie ; mais elle donne des cristaux par une évaporation très-
dans un ballon.

cholate de soude fond par la chaleur, et brûle ensuite avec une
ne fuligineuse, en laissant une cendre très-fusible, d'une réac-
alcaline, et contenant beaucoup de cyanate.

a donné à l'analyse :

	Strecker.		Mulder.	Calcul.
Carbone. . .	63,85	63,78	64,1	64,1
Hydrogène. .	8,71	8,77	8,7	8,6
Soude. . . .	6,14	6,21	6,3	6,4

sel de baryte contient $C^{52}H^{42}BaNO^{12}$. L'acide cholique se
nt aisément dans l'eau de baryte ; on enlève l'excédant de ba-
ar un courant d'acide carbonique, on porte à l'ébullition et
filtre. Par l'évaporation du liquide, le cholate de baryte se
e à l'état d'une masse blanche et amorphe. La solution de ce
ssède, comme celle des autres cholates, une saveur très-sucrée
peu amère.

a donné à l'analyse :

	Strecker.			Mulder.	Calcul.
Carbone. . .	58,2	58,4	584	58,6	58,6
Hydrogène.	8,0	8,1	8,1	8,0	7,9
Baryte. . .	14,3	14,3	14,4	14,1	14,3

sel de strontiane est soluble ; la solution aqueuse des cholates
ns ne précipite pas les sels de strontiane.

sel de chaux est soluble.

sel de magnésie est soluble.

sel de fer (ferricum) se présente sous la forme de flocons jau-
s fort solubles dans l'alcool.

sel de cuivre est un précipité blanc bleuâtre.

sel de plomb est un précipité floconneux, qu'on obtient en
ngeant l'acétate de plomb avec un cholate alcalin ; mais tout
olate ne se précipite pas, il en reste toujours une certaine
ité en dissolution.

peut empêcher toute précipitation, en ajoutant de l'acide
que au cholate de soude avant d'y verser l'acétate de plomb.
sous-acétate de plomb précipite complétement le cholate de
; le précipité est soluble dans l'alcool et dans un excès d'a-
de plomb.

sel d'argent est un précipité blanc gélatineux qu'on obtient

avec le nitrate d'argent et les cholates alcalins. Le précipité se sout en partie par l'ébullition (en totalité si les solutions étendues), et se sépare de nouveau par le refroidissement. refroidissement est lent, le précipité se présente sous la forme guilles; s'il est brusque, le précipité est gélatineux, mais il de cristallin par l'addition de l'éther. Le précipité argentique se co à la lumière.

§ 1971. *Acide paracholique, isomère de l'acide cholique*[1]. La partie insoluble dans l'eau bouillante provenant de la cri lisation du précipité formé par l'acide sulfurique dans la cristallisée, se compose de paillettes nacrées qu'on reconna microscope pour des tables hexagones. On découvre aussi de blables cristaux parmi les aiguilles de l'acide cholique cris dans l'eau bouillante; en reprenant ce dernier par de nouvelle bouillante, on parvient même à en séparer une certaine quan de produit insoluble. Sauf l'insolubilité et la différence de fo cet acide paracholique ne présente aucun autre caractère q distingue de l'acide cholique; il en a aussi la composition donne des sels qu'on ne saurait distinguer des cholates. Ce donc qu'une modification physique de l'acide cholique, comm prouvent d'ailleurs les nombres suivants :

	Strecker.			Mulder.	Composit. l'ac. chol
Carbone. . .	67,18	67,40	67,31	66,7	67,18
Hydrogène. .	9,24	9,29	9,32	9,2	9,25
Azote. . . .	2,73	»	»	3,5	3,01
Oxygène. . .	»	»	»	»	20,64
					100,00

§ 1972. *Acide cholonique*[2], $C^{52}H^{41}NO^{10}$. — Ce corps, homol de l'acide hyocholique (§ 1978), est le produit de l'action acides concentrés sur l'acide cholique, et n'en diffère que p éléments de 2 HO qu'il renferme en moins.

Lorsqu'on chauffe la solution de l'acide cholique dans l'a sulfurique ou dans l'acide chlorhydrique concentré, elle se tro et sépare des gouttes oléagineuses, qui, par le refroidissemen solidifient et deviennent résineuses. Ce produit constitue un a particulier, l'acide cholonique, qui donne des sels solubles avec

[1] STRECKER (1848), *loc. cit.* — MULDER, *loc. cit.*
[2] STRECKER (1848), *loc. cit.* — MULDER, *loc. cit*

s sels insolubles avec les terres alcalines. Les solutions e dans la potasse ou l'ammoniaque se distinguent aussi ns alcalines de l'acide cholique, en ce qu'elles sont pré- r le sel ammoniac, ainsi que par beaucoup d'autres so- ines.

l'acide cholonique à l'état de pureté, en traitant le ineux par l'eau de baryte, et en décomposant le sel de luble par l'acide chlorhydrique. On fait cristalliser dans ide cholonique mis en liberté; il s'obtient ainsi sous la uilles brillantes.

ker, qui a le premier observé ce corps, l'a analysé à eux; M. Mulder l'a analysé à l'état cristallisé. Voici les ces deux chimistes:

	Strecker.		Mulder.		$C^{52}H^{41}NO^{10}$.
one. . .	70,5	70,6	69,1	69,5	69,8
ogène. .	9,4	9,5	9,3	9,6	9,[illegible]
e.	»	»	3,2	3,4	3,1
gène. . .	»	»	»	»	17,9
					100,0

e soude, $C^{52}H^{40}NaNO^{10}$, s'obtient en saturant l'acide cho- r du carbonate de soude, et en procédant comme dans ion du cholate à même base. Il est cristallisable et ren-

	Mulder.		Calcul.
Carbone. . .	66,2	65,9	66,5
Hydrogène. .	8,9	9,0	8,5
Azote. . . .	2,6	»	2,9
Soude. . . .	6,7	6,6	6,6

cker admet que, suivant la durée de l'ébullition de l'acide vec de l'acide chlorhydrique concentré, il se forme soit cholonique, soit un corps renfermant encore 2 HO de

Acide cholalique [1], $C^{48}H^{40}O^{10}$. — C'est le produit de l'ac- calis sur l'acide cholique et l'acide taurocholique. Il a lièrement étudié par M. Strecker.

on ajoute de la potasse à la solution d'un cholate, de ma- efois à ne pas précipiter de cholate de potasse, et qu'on

: (1838), *loc. cit.* — Ce chimiste désigne l'acide cholalique sous le nom *me*. — THEYER et SCHLOSSER, *loc. cit.* — STRECKER, loc. cit.

porte à l'ébullition, il se dégage une trace d'ammoniaque, et l
remarque une odeur particulière. A mesure que le liquide se c
centre, on voit se séparer un sel d'abord amorphe; mais, si
maintient l'ébullition pendant vingt-quatre ou trente-six heu
le sel déposé se présente en masses cristallines. On fait bien de
nouveler l'eau de temps à autre, de manière à maintenir tou
dissolution, et l'on ne laisse le liquide se concentrer que vers la
on laisse refroidir, et l'on filtre à travers un linge. Après avoir
primé les cristaux, on les dissout dans l'eau, et l'on y ajoute
l'acide chlorhydrique; il se précipite ainsi une matière résin
blanche, molle d'abord, mais qui durcit au bout de quelque te
et se laisse alors réduire en poudre. Dissoute dans l'alcool ou
ther bouillant, ou mieux encore dans un mélange des deux,
donne, après quelque temps, des cristaux d'acide cholali
L'eau-mère où s'est déposé le cholalate de potasse renferme
sucre de gélatine.

L'emploi de la baryte caustique, pour la préparation de l'a
cholalique, est préférable à celui de la potasse. Après avoir dis
l'acide cholique dans l'eau de baryte, on ajoute à la liqueur
quantité d'hydrate de baryte qui puisse se dissoudre aisément
l'ébullition; on dispose l'appareil de façon que les vapeurs p
sent revenir s'y condenser, et l'on maintient l'ébullition pen
12 heures au moins. La liqueur se prend, par le refroidissem
en une bouillie cristalline composée d'hydrate de baryte et de c
lalate de baryte. On la décompose par l'acide chlorhydrique;
cide cholalique se sépare ainsi sous la forme d'une résine glua
tandis que le chlorure de baryum reste en solution. On ab
donne l'acide cholalique dans le liquide jusqu'à ce qu'il soit
tièrement concrété; on peut d'ailleurs en activer la solidificat
par l'addition de quelques gouttes d'éther. On le lave ensuit
l'eau froide, et on le dissout dans l'alcool bouillant. Si les crist
étaient colorés (ce qui n'arrive pas d'ailleurs par l'emploi de la
ryte), on les réduirait en poudre, et on extrairait la matière co
rante au moyen de l'éther.

L'acide cholalique cristallise sous deux formes différentes, s
vant qu'il se dépose dans l'alcool ou dans l'éther. Cristallisé d
l'alcool bouillant, il se présente sous la forme de tétraèdres,
plus rarement sous celle d'octaèdres, appartenant au système t
tragonal. (Combinaisons observées par M. H. Kopp, $\frac{P}{2}$. $\infty P \infty$,

∞ P ∞. Inclinaison des faces, P : P formant les arêtes culmi-
tes = 116° 14′; P : P formant les arêtes latérales = 96° 40′.
gueur de l'axe principal = 0,7946.) L'acide qui présente la
e précédente renferme 5 atomes (9,9 p. c.) d'eau de cristalli-
on.

est incolore, très-cassant et d'un éclat vitreux; il devient opa-
à l'air sec, en perdant de l'eau de cristallisation. Il est amer,
un léger arrière-goût sucré. Il exige, pour se dissoudre, 750
eau bouillante et 4000 p. d'eau froide. 1000 p. d'alcool
de 70 centièmes dissolvent 48 p. d'acide cholalique dessé-
l'alcool bouillant le dissout en grande quantité; une partie de
e cristallise de nouveau par le refroidissement. La solution
olique devient laiteuse par l'eau et dépose par le repos des ai-
s brillantes. 1 p. d'acide cholalique exige pour sa solution
. d'éther; la solution qu'on obtient en agitant avec de l'éther
e cholalique récemment précipité de sa solution alcaline, dé-
par l'évaporation spontanée, des cristaux qui ne s'effleurissent
à l'air sec.

s cristaux déposés dans l'eau sont des prismes appartenant au
me rhombique. Combinaison observée par M. H. Kopp,
∞ P ∞. P. Les cristaux ressemblent à des prismes monoclini-
par suite de la prédominance de la moitié des faces P, si-
dans la même zone. Inclinaison des faces, P : P = 71° 58′,
36′ et 144° 39′; P : ∞ P = 125° 29′; ∞ P : ∞ P = 62° 15′;
∞ : ∞ P = 148° 53′. Rapport des axes, *a* : *b* : *c* (principal)
,6036 : 1 : 0,3752. Les cristaux renferment 2 atomes (4, p. c.)
u.

'acide cholalique se présente, dans les deux espèces de cris-
, sous deux modifications : celui qui cristallise en tétraèdres
essèche complétement à 100°, et peut alors être échauffé à
et au delà sans s'altérer; tandis que l'acide cristallisé en ta-
rhombes ne perd qu'avec difficulté toute l'eau à 100°, et fond
à 150°, en s'altérant. Au reste, les deux modifications donnent
mêmes sels, et passent aisément l'une dans l'autre.

Composition de l'acide cholalique desséché :

	Theyer et Schlosser.			Strecker.		$C^{48}H^{40}O^{10}$.
Carbone. . . .	69,5	69,7	69,9	69,9	70,8	70,6
Hydrogène. . .	9,8	9,8	9,7	9,7	10,0	9,8
Oxygène. . . .	»	»	»	»	»	19,6
						100,0

L'acide cholalique se convertit à 200° en acide choloïdiqu 290° en dyslysine, en perdant les éléments de l'eau :

$C^{48}H^{40}O^{10} - 2\,HO = C^{48}H^{38}O^{8}$, acide choloïdique.

$C^{48}H^{40}O^{10} - 4\,HO = C^{48}H^{36}O^{6}$, dyslysine.

Lorsqu'on distille l'acide cholalique, il donne une huile jau très-acide, très-soluble dans l'éther, et dont la solution al précipite les solutions métalliques. Il ne reste dans la cornue fort léger résidu de charbon.

L'acide cholalique se dissout aisément dans les alcalis. A c il se dissout aussi avec effervescence dans la solution des c nates. Si l'on évapore à chaud la solution du cholalate alcali lui-ci se dépose à l'état cristallin ; mais, par l'évaporation tanée, il reste sous la forme d'une espèce de vernis amorph lui-ci est très-soluble dans l'alcool, et reste à l'état cristall l'évaporation du véhicule.

§ 1974. Les *cholalates* possèdent une saveur très-amère, que peu sucrée. Ils sont solubles dans l'alcool.

Chauffés avec une solution de sucre et avec de l'acide sulf concentré, ils manifestent la même coloration violette ou p que les cholates.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient en aiguilles en faisant pas gaz ammoniaque dans une solution alcoolique d'acide chol et en y ajoutant de l'éther. Bouilli en solution aqueuse, il dég l'ammoniaque et se trouble au bout de quelque temps ; si l'e pore, il reste une matière résinoïde, à réaction acide, et ne nant que très-peu d'ammoniaque. Le cholalate d'ammoniaq tère aussi par le séjour prolongé à l'air.

Le *sel de potasse*, $C^{48}H^{39}KO^{10}$, se dépose sous forme d'ai lorsqu'on neutralise par la potasse une solution alcoolique cholalique, et qu'on ajoute ensuite de l'éther. Il cristallise au l'évaporation de la solution alcoolique. Sa solution aque précipitée par la potasse concentrée. Il a donné à l'analyse

	Strecker.		$C^{48}H^{39}KO^{10}$.
Carbone. . .	63,9	64,0	64,6
Hydrogène. .	8,7	8,8	8,7
Potasse. . . .	10,5	11,2	10,6

Le *sel de soude* ressemble au sel de potasse.

Le *sel de baryte* renferme $C^{48}H^{39}BaO^{10}$. Une solution de cholalate de potasse ne précipite pas le chlorure de b

is, avec des solutions concentrées, il se produit des flocons ncs. Pour préparer le cholalate de baryte, on fait dissoudre ide cholalique dans l'eau de baryte, on précipite l'excédant de yte par un courant d'acide carbonique, et l'on concentre par poration la liqueur filtrée. Elle se recouvre alors d'une pelli- cristalline, mamelonnée à la surface et soyeuse à la partie in- ure. Ce sel exige, pour sa solution, 30 p. d'eau froide et 23 p. u bouillante; il est plus soluble dans l'alcool. Sa solution al- ique ou aqueuse est décomposée si l'on y fait passer longtemps acide carbonique. Le sel séché à 100° ou 150° renferme :

	Theyer et Schlosser.		Strecker.		$C^{48}H^{39}BaO^{10}$.
Carbone. . .	59,4	59,5	59,9	60,3	60,6
Hydrogène. .	8,7	8,8	8,2	8,3	8,2
Baryte. . . .	18,0	18,0	15,9	16,2	16,1

e *sel de chaux*, $C^{48}H^{39}CaO^{10}$, se précipite en caillots épais qui allisent par l'éther.

e *sel de cuivre* est un précipité blanc bleuâtre qu'on obtient le cholalate de potasse et l'acétate de cuivre.

e *sel de manganèse* est un précipité floconneux semi-cris- n.

e *sel de plomb* qu'on obtient avec le cholalate d'ammoniaque e sous-acétate de plomb est un précipité blanc, peu soluble l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique.

e *sel d'argent* est un précipité qu'on obtient avec la solution cholalate alcalin et le nitrate d'argent. Il se dissout en partie l'ébullition, et se dépose par le refroidissement à l'état cristallin. oircit peu à peu à 100°. Il se dissout aisément dans l'alcool.

es *sels de mercure* (mercureux et mercurique) sont des préci- s blancs qui se dissolvent en partie par l'ébullition.

1975. *Acide choloïdique*, $C^{48}H^{38}O^{8}$ (?). — Ce corps[1] qui ren- ne les éléments de l'acide cholalique, moins de l'eau, se pro- t lorsqu'on chauffe l'acide cholalique à 200°; il se forme aussi l'action de l'acide chlorhydrique bouillant sur l'acide cholique, ide taurocholique et l'acide cholalique.

On peut le préparer directement avec la bile par le procédé sui- t de M. Demarçay.

On fait bouillir la bile, dissoute dans 12 à 15 p. d'eau, avec un

[1] DEMARÇAY (1838), *loc. cit.* — THEYER et SCHLOSSER, *loc. cit.* — STRECKER, *loc. cit.*

excès d'acide chlorhydrique, pendant trois ou quatre heures; on laisse refroidir. L'acide choloïdique se réunit alors au fond du vase en une masse solide; on décante la liqueur, et on fait fondre le produit à plusieurs reprises avec de l'eau, afin d'enlever tout l'acide chlorhydrique. On le pulvérise ensuite, on le dissout dans un peu d'alcool, et on agite avec de l'éther pour enlever la cholestérine et l'acide margarique; finalement, on évapore à siccité au bain-marie.

Si l'action de l'acide chlorhydrique sur la bile est trop prolongée, on obtient de la dyslysine.

MM. Theyer et Schlosser obtiennent l'acide choloïdique en traitant la bile en digestion avec de l'acide oxalique.

L'acide choloïdique est blanc, solide, et fond dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre sensiblement. Après la dessiccation, il fond à une température supérieure à 150°. Il est fort soluble dans l'alcool; l'eau rend la solution laiteuse, et sépare l'acide choloïdique à l'état résineux; la solution réagit acide. Il est peu soluble dans l'éther.

Il a donné à l'analyse :

	Demarçay.		Theyer et Schlosser.		Strecker.		$C^{48}H^{38}O^{8}$ + 2
Carbone. . .	72,4	72,2	72,0	71,7	71,9	72,0	72,2
Hydrogène. .	9,6	9,5	10,1	10,1	9,8	9,8	9,8
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	»	18,0
							100,0

L'acide choloïdique se combine avec les bases, et décompose les carbonates à chaud.

Il est vivement décomposé par l'acide nitrique, qui le transforme en un grand nombre de substances (acide oxalique, acide choloïdique, acide cholestérique, acide nitrocholique et cholacrol (§ 19

§ 1976. Les *choloïdates* à base alcaline sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther. Ils ont une saveur franchement amère, sans l'arrière-goût sucré des cholates.

Les sels solubles s'obtiennent par l'évaporation sous forme de masses gommeuses. Les sels terreux et les autres sels métalliques sont insolubles ou peu solubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool; on les obtient sous la forme de précipités emplastiques.

Suivant M. Demarçay, les choloïdates neutres seraient aisément décomposés par l'eau en sels acides et sels basiques.

Le *sel de baryte* paraît renfermer, à 120°, $C^{48}H^{37}BaO^{8}$ + 2 a
On l'obtient en précipitant par l'eau de baryte une solution alco

e d'acide choloïdique, et en purifiant le précipité par la disso-
on dans l'alcool. Il est insoluble dans l'eau et amorphe.
l a donné à l'analyse :

	Strecker.	$C^{48}H^{37}BaO^{8} + 2$ aq.
Carbone. . .	60,4	60,6
Hydrogène. .	8,3	8,2
Baryte.	16,1	16,1

'après ces nombres[1], le choloïdate de baryte renfermerait
atomes d'eau, et serait isomère du cholalate à même base.
e sel de plomb qu'on obtient en mélangeant avec du sous-acé-
de plomb une solution de l'acide choloïdique dans la potasse
un précipité blanc, abondant, soluble dans l'alcool bouillant.
nferme 29,3 p. c. d'oxyde de plomb (Theyer et Schlosser).
e sel d'argent paraît renfermer $C^{48}H^{37}AgO^{8}$. Lorsqu'on dissout
de choloïdique dans l'ammoniaque aqueuse, qu'on expulse
idant d'ammoniaque par l'évaporation, et qu'on mélange la
ur refroidie avec du nitrate d'argent, il se produit un préci-
blanc volumineux, qui se contracte et se colore beaucoup par
essiccation. Ce précipité, séché à 100°, a donné à l'analyse :

	Theyer et Schlosser.		$C^{48}H^{37}AgO^{8}$.
Carbone.	58,6	58,4	57,94
Hydrogène. . . .	8,2	8,1	7,44
Oxyde d'argent. .	19,4	19,5	23,46

e sel analysé était évidemment en partie altéré.

1977. *Dyslysine*[2], $C^{48}H^{36}O^{6}$. — Lorsqu'on maintient en ébul-
n l'acide choloïdique avec de l'acide chlorhydrique, le produit
eux finit par perdre sa consistance emplastique ; il est alors
formé en dyslysine. On le pulvérise, on le traite par l'éther
illant et l'on précipite la solution par l'alcool.
a dyslysine se produit aussi par l'ébullition de l'acide chola-
e avec l'acide chlorhydrique, ou par l'action d'une température
00° sur l'acide choloïdique.
lle se présente sous la forme d'une poudre blanche ou jau-
re, fusible à 140°. Elle est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais

[1] Strecker représente l'acide choloïdique libre par $C^{18}H^{39}O^{9}$, et son sel de baryte $C^{48}H^{39}BaO^{10}$. L'acide choloïdique se combinerait donc avec les bases sans élimer de l'eau. Il me paraît plus probable que les deux corps ont été analysés à l'état ité.

[2] Berzélius (1842), *loc. cit.* — Theyer et Schlosser, *loc. cit.* Strecker, *loc. cit.* Gelber, *loc. cit.*

elle se dissout en petite quantité dans l'éther bouillant. L'acide a tique et l'acide chlorhydrique ne la dissolvent pas.

Elle a donné à l'analyse :

	Theyer et Schlosser.			Strecker.		Mulder.		$C^{48}H^{36}O^{6}$
Carbone. . .	76,4	76,9	77,6	77,6	77,3	76,9	77,0	77,4
Hydrogène. . .	9,4	9,5	9,7	9,7	9,6	9,6	9,5	9,7
Oxygène. . . .	»	»	»	»	»	»	»	12,9
								100,0

La potasse aqueuse et l'ammoniaque ne dissolvent pas la lysine; mais, en solution alcoolique ou à l'état fondu, la pota convertit de nouveau en acide choloïdique.

§ 1978. Acide hyocholique[1], $C^{54}H^{43}NO^{10}$. — Cet acide c titue, en combinaison avec la soude, la plus grande partie d bile de porc; de là son nom (de ὗς, ὑός, porc, et χολή, bile).

Comme la bile de porc ne se laisse pas complétement dé rer par l'éther, et que l'hyocholate de soude, qui la compose, ferme en outre des sels de potasse et d'ammoniaque, MM. Stre et Gundelach ont recours au procédé suivant pour préparer l' cholate de soude à l'état de parfaite pureté. Ils ajoutent à la b au sortir de la vésicule, du sulfate de soude cristallisé, et ils posent ce mélange, pendant plusieurs heures, au bain de sabl mesure que le sulfate de soude se dissout, l'hyocholate se pr pite avec le mucus et un peu de matière colorante jaune. Aprè refroidissement du liquide, qu'il faut avoir soin de saturer en rement de sulfate de soude, le précipité est jeté sur le filtr lavé avec une dissolution concentrée du même sel de soude. L quide passe fort lentement, et il est nécessaire de laver le pr pité par décantation, avant de le mettre sur le filtre. On sèch précipité à 110°, et on le traite par l'alcool absolu, qui dis l'hyocholate de soude. La dissolution alcoolique se décolore a ment par le charbon animal; on la précipite ensuite par l'éther on dessèche le précipité à 100°.

On obtient l'acide hyocholique à l'état de pureté en préc tant par l'acide sulfurique dilué la dissolution aqueuse de l'hyo late de soude ainsi obtenu, dissolvant le précipité dans l'alcoo précipitant par l'eau. Le liquide est d'abord laiteux, mais il vient limpide au bout de quelque temps en déposant des gou transparentes. Il est presque indispensable de laisser le liqu pendant plusieurs jours sur le bain de sable pour que tout l'ac

[1] Strecker et Gundelach, (1847), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXII, 205.

écipite, ce qui n'a lieu que lorsque les dernières traces d'alcool évaporées. En répétant cette opération deux ou trois fois, on ir d'obtenir l'acide hyocholique pur et exempt de matières mi-es.

t acide constitue une matière résineuse et blanche; il fond l'eau chaude, et présente alors un aspect soyeux; il se soli-après un séjour de quelques jours au bain-marie, et quand il rdu toute l'eau, il ne fond pas encore à 120°. Il est fort peu ble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction acide; t entièrement insoluble dans l'éther.

ammoniaque le dissout aisément; il en est de même des dissolu-s faibles des alcalis fixes, caustiques ou carbonatés.

omposition de l'acide hyocholique séché à 110° : $C^{54}H^{43}NO^{10}$.

	Strecker et Gundelach.				Calcul.
Carbone. . .	69,95	70,18	70,22	69,95	70,28
Hydrogène. .	9,63	9,81	9,57	9,60	9,32
Azote.	3,54	»	»	»	3,03
Oxygène. . .	»	»	»	»	17,37
					100,00

'acide hyocholique diffère de l'acide de la bile de bœuf (acide fique) en ce qu'il n'est point soluble dans l'eau, et qu'il donne précipités, insolubles dans l'eau, avec la chaux, la baryte, etc. s ce dernier rapport, il ressemble à l'acide cholonique et à l'a-cholo'idique.

'acide sulfurique faible n'altère pas l'acide hyocholique; l'a-e concentré le noircit à chaud avec dégagement de gaz sul-eux.

e mélange de peroxyde pucé de plomb et d'acide sulfurique l'altère pas.

Chauffés avec l'acide nitrique concentré, l'acide hyocholique et hyocholates dégagent des vapeurs nitreuses; on obtient pour idu une masse jaunâtre, composée principalement d'acide oxa-e et d'acide cholestérique; on recueille en outre une certaine ntité d'acides gras volatils, homologues de l'acide acétique.

On obtient aussi ces derniers, ainsi que de l'acide cyanhydrique, oxydant l'acide hyocholique par un mélange de chromate de tasse et d'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait longtemps bouillir l'acide hyocholique avec l'a-ide chlorhydrique, on observe la même réaction qu'avec l'acide

cholique : il se produit d'abord une substance résineuse sol dans les alcalis (acide hyocholoïdique?) puis de l'hyodyslysin soluble dans les alcalis, tandis que du sucre de gélatine reste en solution :

$$C^{54}H^{43}NO^{10} = C^{50}H^{38}O^{6} + C^{4}H^{5}NO^{4}.$$

Hyodyslysine. Sucre de gélatine.

La potasse caustique détermine une transformation sembl en donnant de l'acide hyocholalique qui ne diffère de l'hyodysl que par les éléments de l'eau qu'il renferme en plus.

§ 1979. Les *hyocholates* paraissent renfermer à l'état sec[1] :

$$C^{54}H^{42}MNO^{10} = C^{54}H^{42}NO^{9}, MO.$$

L'*hyocholate d'ammoniaque* s'obtient en ajoutant à la bil porc fraîche ou à une dissolution d'hyocholate de soude, à base d'ammoniaque, soit du carbonate ou du chlorure, même du sulfure; le précipité a une apparence soyeuse, compose d'aiguilles microscopiques. Il est très-soluble dans l' mais il est très-peu soluble dans les solutions concentrées de ammoniacaux. Si l'on porte sa dissolution à l'ébullition, elle pe l'ammoniaque, se trouble et devient acide.

L'*hyocholate de potasse*, $C^{54}H^{42}KNO^{10}$ + aq., est conten très-petite quantité, dans la bile de porc. On le prépare avec l'a hyocholique; à cet effet, on précipite l'hyocholate de soude l'acide sulfurique, très-étendu d'eau; on dissout le précipité la potasse caustique, et l'on ajoute à la liqueur du sulfate de pot cristallisé. On chauffe le tout, et après le refroidissement, l'hyoc late de potasse se précipite en flocons mêlés de sulfate de potasse; lave avec une dissolution de ce dernier sel, on dissout ensuite d l'alcool absolu, et l'on précipite par l'éther. L'hyocholate de tasse forme une masse blanche amorphe qui fond au bain-ma tant qu'elle contient encore de l'eau ou de l'alcool; une fois sè elle ne se ramollit pas encore à 120°.

L'*hyocholate de soude*, séché à 100°, renferme $C^{54}H^{42}NaNO^{10}$ aq. Sa préparation a été indiquée plus haut. C'est une poudre faitement blanche, qui ne devient pas humide à l'air; dissoute d

[1] MM. Strecker et Gundelach admettent que les hyocholates secs renferment :

$$C^{54}H^{43}MNO^{11} = C^{54}H^{43}NO^{10}, MO,$$

et que par conséquent l'acide hyocholique se combine directement avec les ox métalliques, sans éliminer de l'eau. Il me paraît plus probable que les sels analysés ces chimistes retenaient encore de l'eau.

ol, elle donne, par l'évaporation, un vernis entièrement trans-
nt; sa saveur est amère et fort persistante. Chauffée sur une
de platine, elle fond, se boursoufle et brûle avec une flamme
ineuse.

hyocholate de baryte, $C^{54}H^{42}BaNO^{10}$ + aq., est un sel peu so-
dans l'eau, très-soluble dans l'alcool.

yocholate de chaux, $C^{54}H^{42}CaNO^{10}$ + aq., ressemble au sel
ryte.

hyocholate de plomb est un précipité blanc qu'on obtient en
geant l'acétate de plomb avec de la bile de porc ou avec une
ion aqueuse d'hyocholate de soude; le liquide, séparé du pré-
, a une réaction acide; le sous-acétate de plomb et l'ammo-
e y produisent de nouveau un précipité, et une partie de ce-
reste dissoute dans le liquide. Ce dernier précipité paraît être
s-sel : deux déterminations ont, en effet, donné 23,1—24,4
d'oxyde de plomb.

yocholate d'argent, $C^{54}H^{42}AgNO^{10}$, est un précipité gélati-
qu'on obtient avec le nitrate d'argent et une solution aqueuse
cholate de soude. Ce précipité est très-peu soluble dans l'eau,
soluble dans l'alcool; il devient floconneux par l'ébullition et
e aisément laver sans se colorer, si le liquide ne renferme pas
cès de nitrate d'argent.

mposition de l'hyocholate d'argent :

	Strecker et Gundelach.		$C^{54}H^{42}AgNO^{10}$.
Carbone. . . .	56,40	55,87	57,0
Hydrogène. . .	7,70	7,53	7,4
Argent. . . .	18,44	18,78	19,0

980. *L'acide hyocholalique*, $C^{50}H^{40}O^{8}$, est un acide qu'on ob-
, en même temps que du sucre de gélatine, par l'action de la
e sur l'acide hyocholique.

ivant M. Strecker, il est soluble dans l'alcool et l'éther, in-
ble dans l'eau, et cristallise en grains mamelonnés.

e sel de baryte séché à 180° renferme $C^{50}H^{38}BaO^{8}$.

L'hyodyslysine, $C^{50}H^{38}O^{6}$, est une substance homologue de la
lysine, et se produit par l'action prolongée de l'acide chlorhy-
e bouillant sur l'acide hyocholique. Elle est insoluble dans
, la potasse et l'ammoniaque, peu soluble dans l'alcool bouil-
, assez soluble dans l'éther.

La formation de l'hyodyslysine est précédée de celle d tière résineuse acide (*acide hyocholoïdique?*).

§ 1981. M. Marsson[1] désigne sous le nom d'*acide chén* l'acide contenu dans la bile d'oie, à l'état de sel de soude.

On obtient ce *sel de soude* de la manière suivante : à la bile récemment extraite de la vésicule le double de so d'alcool fort, et l'on sépare par le filtre le précipité de n liqueur ayant été évaporée à siccité, on dessèche le résid on le réduit en poudre, et on l'abandonne avec de l'alco dans un flacon bouché. Il reste ainsi, à l'état insoluble, u emplastique, brun verdâtre, composée en plus grande pa matière colorante de la bile. On évapore la liqueur alc la consistance d'un sirop fluide, et l'on y verse de l'éther soudre les matières grasses. Ensuite on dissout le résidu cool, et on le traite par le charbon animal ; on évapore filtré, et on le dessèche à 100°.

La substance qu'on obtient ainsi est le sel de soude chénocholique. Sa solution précipite abondamment pa rure de baryum, le chlorure de calcium et l'acide chlorl les précipités se rassemblent peu à peu sous la forme emplastiques. Le précipité barytique est soluble dans l'e lante. Avec le sous-acétate de plomb, on obtient un précipité emplastique, insoluble dans un excès du réacti

Lorsqu'on ajoute de l'éther à la solution alcoolique soude, il se précipite une masse qui se transforme à la petites tables rhombes. Ces cristaux tombent à l'air en cence. Si le sel de soude a été dissous dans l'alcool al ther en précipite une masse emplastique qui ne cristallise

L'analyse du sel de soude a donné :

	Marsson.
Carbone. . . .	57,18
Hydrogène. . .	8,39
Azote.	3,48
Soufre.	6,34
Oxygène. . . .	19,83
Soude.	4,78
	100,00

Les résultats précédents ne s'accordant avec aucun

[1] MARSSON, *Arch. d. Pharm.*, [2] LVIII, 138.

e, il est probable que le sel analysé était un mélange de deux
: plusieurs corps.

: sel donnait, avec le sucre et l'acide sulfurique, la coloration
ipre caractéristique pour les autres acides de la bile.

1982. Cholestérine, $C^{52}H^{44}O^{2} + 2$ aq. — Cette substance, ob-
é pour la première fois en 1775 par Conradi dans les calculs
ires, compose souvent presque exclusivement ces sortes de con-
ons. M. Chevreul[1] l'a trouvée dans la bile normale de l'homme
: plusieurs animaux. Sa présence a été également signalée dans
ng[2], dans le cerveau[3], dans le jaune d'œuf[4], et dans certains
its morbides de l'économie animale[5] (concrétions cérébrales,
re squirrheuse du mésocolon, liqueur hydropique du bas-
e, des ovaires, des testicules, etc.).

: doit à M. Chevreul la première analyse exacte de la choles-
e. Plusieurs chimistes[6] en ont étudié les métamorphoses dans
erniers temps.

: se procure aisément la cholestérine en faisant cristalliser les
ls biliaires[7] dans l'alcool bouillant, additionné d'un peu de
e pour dissoudre les acides gras qui pourraient s'y trouver.
holestérine se dépose alors sous forme de lamelles nacrées,
ores, sans saveur et plus légères que l'eau.

ur retirer la cholestérine du cerveau, on commence par faire
illir l'extrait éthéré[8] avec de l'alcool rendu fortement alcalin
de la potasse. On produit ainsi du cérébrate de potasse, de

[1] Chevreul, *Ann. de Chimie*, XCV, 5; XCVI, 166.

[2] Lecanu, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXVII, 54. — Boudet, *Ann. de Chim. et Phys.*, LII, 336. — Denis, *Journ. de Chim. médic.*, [2] IV, 161. — Becquerel et Rodier, *Gazette médicale*, n° 47.

[3] Couerbe, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVI, 181. — Frémy, *ibid.*, [3] II, 480.

[4] Lecanu, *Journ. de Pharm.*, XV, 1. — Gobley, *Journ. de Pharm.*, [3] XII, 12. Lassaigne, *Ann. de Chim. et de Phys.*, IX, 324. — O. Henry, *Journ. de chim. méd.*, I, 280. — Caventou, *Journ. de Pharm.*, XI, 462. — Lehmann, *Lehrb. der physiol. Chemie*, 2e édit., I, 286.

[5] Marchand, *Journ. f. prakt. Chem.*, XVI, 37. — Redtenbacher, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVII, 145. — Meissner et Schwendler, *ibid.*, LIX, 107; et *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIX, 247. — Zwenger, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 5; LIX, 347, et *Journ. f. prakt. Chem.*, XLVI, 446; XLVIII, 98. — Heintz, *Ann. de Pogg.*, LXXIX, 524, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXVI, 366.

[6] Les calculs biliaires composés de cholestérine se distinguent d'autres concrétions biliables par leur texture cristalline, leur fusibilité et leur pesanteur spécifique qui est ordinairement moindre que celle de l'eau, ainsi que par la facilité avec laquelle ils se dissolvent dans l'éther et l'alcool.

Voy. § 2089, *Acides du cerveau*.

l'oléate de potasse, du phosphate de potasse, de la glycérine et la cholestérine. L'alcool laisse déposer par le refroidissement le c rébrate, le phosphate et la cholestérine; en traitant le dépôt p de l'éther froid, on enlève toute la cholestérine qu'on purifie si sément par quelques cristallisations (Frémy).

Le sérum du sang desséché et les jaunes d'œufs fournissent ég lement de la cholestérine, lorsqu'on les épuise par l'éther.

Il est aisé d'obtenir la cholestérine en cristaux déterminables en en saturant de l'éther et en abandonnant la solution à l'évaporation spontanée, après y avoir ajouté la moitié de son volume d'alcool. Les cristaux qui se déposent alors, sont des prismes appartenant au système monoclinique. Suivant M. Heintz, les faces les plus fréquentes sont : [∞ P ∞], oP, + P ∞, ∞ P, ∞ P ∞. Inclinaison des faces, oP : ∞ P ∞ = 100°30′; + P ∞ : o P = 127°50′; P ∞ : ∞ P ∞ = 131°34′; ∞ P : [∞ P ∞] = 110°14′; ∞ : P ∞ P = 139°45′). Ces cristaux sont hydratés : lorsqu'on les chauffe doucement au bain-marie, ils deviennent opaques et nacrés, en perdant 2 atomes = 5,1 p. c. d'eau[1] (L. Gmelin; 5,2 p. c., Pleischl et Kühn; 2,77—2,90 p. c., Schwendler et Meissner; 4,6 à 5,7 p. c. Heintz); cette eau de cristallisation se dégage aussi en grande partie par le séjour des cristaux au contact de l'air.

La cholestérine est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid. 9 p. d'alcool bouillant de 0,84 densité dissolvent 1 p. de cholestérine; l'alcool absolu et bouillant en dissout beaucoup plus; 3,7 p. d'éther en dissolvent 1 p. à 15°, et 2,2 p. à l'ébullition. L'esprit de bois se comporte comme l'alcool. L'essence de térébenthine ne dissout la cholestérine qu'en petite quantité.

Voici la composition de la cholestérine desséchée :

	Chevreul[2].	Couerbe.	Marchand.		Payen[3].			Schwendler et Meissner.	Heintz.		$C^{52}H^{44}O^2$.	$C^{52}H^{46}O^2$.
Carbone. . .	83,9	83,7	84,2	83,7	83,86	83,79	83,86	84,1	83,85	84,69	83,87	83,8
Hydrogène.	11,9	12,1	12,0	12,0	11,85	11,89	11,84	12,0	12,00	12,19	11,82	12,0
Oxygène..	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»		

La formule $C^{52}H^{46}O^2$ me paraît la plus probable; elle s'accorde d'ailleurs avec la composition des hydrocarbures en lesquels on peut transformer la cholestérine.

La cholestérine fond à 137° (Chevreul; à 145°, Gobley) en un

[1] Calcul, 4, 6 p. c., d'après la formule $C^{52}H^{44}O^2 + 2$ aq.

[2] Corrections faites d'après le nouveau poids atomique du carbone.

[3] PAYEN, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] I, 58.

le incolore qui se prend, par le refroidissement (à 137°, Go-
), en une masse feuilletée, devenant électrique par le frotte-
.

auffée dans une cornue jusqu'au point d'ébullition du mer-
, la cholestérine se sublime sans altération sous la forme d'une
légère. Par une plus forte chaleur il passe encore de la cho-
ine impure, puis des produits huileux, contenant de petites
ités d'hydrocarbures solides (cholestérone de Zwenger).
roduits huileux étant rectifiés par des distillations fractionnées
nt une huile très-fluide[1], bouillant à 140° et ayant la même
sition que le gaz oléfiant; après cette huile, on recueille un
hydrocarbure[2] bouillant à 240°; le résidu de la distillation
épuisé par l'éther, on obtient une poudre brune, veloutée[3].
'on fait passer les vapeurs de la cholestérine à travers un
chauffé au rouge sombre, on obtient, outre un goudron noir,
lange de gaz oléfiant et d'hydrure de méthyle (Heintz).
potasse bouillante n'attaque pas la cholestérine; mais, quand
chauffe avec de la chaux potassée, il se développe, à 250°,
hydrogène, tandis qu'une matière grasse, incristallisable,
sque insoluble dans l'alcool, reste dans le résidu (Gerhardt).
cide sulfurique et l'acide phosphorique transforment la cho-
ine en des hydrocarbures particuliers (§ 1983). L'acide ni-
e convertit la cholestérine, à chaud, en un corps résinoïde
nit peu à peu par se dissoudre; l'action est fort énergique
l'acide nitrique concentré. Le produit principal consiste en
e cholestérique, le même qu'on obtient avec l'acide choloï-
e (1988). Il se produit, en outre, de l'acide acétique et
ques autres acides volatils homologues (Redtenbacher).
e chlore gazeux attaque vivement la cholestérine; si l'on a soin
froidir la matière, on finit par obtenir un produit blanc, pul-
lent, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, fort so-
e dans l'éther; ce produit se ramollit entre les doigts, en de-
nt gluant. Il a donné à l'analyse[4] :

	Meissner et Schwendler.			$C^{52}H^{37}ClO^{2}$.
Carbone.	48,74	50,64	49,35	50,8

nalyse : carbone, 85,52; hydrogène, 14,25.
nalyse : carbone, 87,83; hydrogène, 11,48.
nalyse : carbone, 93.81; hydrogène, 5,46.
= 75,12.

Hydrogène. . . .	6,05	5,90	5,94	6,0
Chlore.	41,03	41,71	40,90	40,5
Oxygène.	»		»	2,7
				100,0

§ 1983. *Hydrocarbures dérivés de la cholestérine.* — Lors ajoute de la cholestérine à de l'acide sulfurique étendu de so lume d'eau, pendant que le liquide est encore chaud (à 60 ou et qu'on y verse ensuite goutte à goutte de l'acide sulfurique qu'à ce que toute la cholestérine ait perdu sa nature cristalli soit devenue molle et d'un rouge foncé, il se produit trois hy carbures isomères, auxquels M. Zwenger donne le nom de *lestériline a, b* et *c*. Il ne se produit aucun gaz dans cette réa On ajoute beaucoup d'eau, et l'on enlève l'acide sulfuriq des lavages.

Le produit insoluble dans l'eau est ensuite épuisé par l'é bouillant; celui-ci dissout les modifications *b* et *c*, et lai grande partie la modification *a*.

Celle-ci présente un aspect terreux, est à peine soluble l'alcool, très-peu soluble dans l'éther. L'essence de térébe la dissout très-bien à chaud, et la dépose en petites aiguille colores d'un faible éclat. Elle est sans odeur ni saveur, et pl gère que l'eau; elle fond vers 240°. Le chlore la décompose à la température ordinaire; l'acide nitrique, surtout à l'ét mant, l'attaque, et paraît donner principalement de l'acide ch térique.

L'éther retient en dissolution les modifications *b* et *c*; si l' ajoute de l'alcool, elles précipitent toutes deux à l'état résin tandis que la cholestérine non attaquée reste en dissolution. Si redissout le précipité dans l'éther, la modification *a* reste en gr partie à l'état insoluble; la solution éthérée, abandonnée à l'é poration dans un vase haut et étroit, dépose d'abord à l'état c tallin la modification *b*, tandis que la modification *c* ne se dé que plus tard à l'état résineux.

La modification *b* se dissout assez bien dans l'éther chaud; se présente en paillettes brillantes, fusibles à 255°. Si on la m tient en fusion, elle perd en partie la propriété de cristalli

Quant à la modification *c*, elle est résineuse, sans aucune parence cristalline, et fond déjà, en couches minces, à 127°.

omporte avec le chlore, l'acide nitrique et l'acide sulfurique, me les modifications précédentes.

a cholestérine se décompose aisément à chaud par l'acide phosrique concentré; selon M. Zwenger, les produits sont sembla- à ceux fournis par l'acide sulfurique, mais ils en diffèrent par s propriétés physiques. Ce chimiste donne aux hydrocarbures mis par l'acide phosphorique le nom de *cholestérone a* et *b*.

a modification *a* forme de beaux prismes droits très-brillants, bles à 68°, qui distillent presque sans altération. Elle est très- ble dans l'alcool et l'éther.

a modification *b* forme de petites aiguilles soyeuses, fusibles à °, peu solubles dans l'éther et à peine solubles dans l'alcool.

omposition de la cholestériline et de la cholestérone, suivant Zwenger :

	Cholestériline.						Cholestérone.					
	a	*a*	*b*	*b*	*c*	*c*	*a*	*a*	*b*	*b*	$C^{56}H^{42}$.	$C^{56}H^{46}$.
ne. . . .	88,22	87,87	88,25	88,33	87,96	87,87	87,60	87,77	87,86	87,88	88,13	87,95
ogène. . .	12,15	12,04	12,11	12,25	11,96	12,02	12,06	12,17	12,15	11,96	11,87	12 05
											100,00	100,00

n voit, par ces nombres, que la cholestérone et la cholestériline t isomères ou polymères. Ces hydrocarbures renferment les ments de la cholestérine moins de l'eau :

$$C^{52}H^{44}O^{2} = C^{52}H^{42} + 2\ HO.$$

'après la composition de ces hydrocarbures, la cholestérine ble être une espèce d'alcool.

1984. Acide lithofellique[1], $C^{40}H^{36}O^{8}$. — Les *bézoards orien-* sont presque entièrement composés de cet acide; ils ont une eur vert brunâtre, présentent l'éclat de la cire, et se compo- de couches concentriques, dont on reconnaît fort bien la dis- ion quand on scie un semblable bézoard par le milieu. Pour ntraire l'acide lithofellique, il suffit de dissoudre le bézoard s l'alcool bouillant; la solution dépose, par le refroidissement, croûtes cristallines plus ou moins colorées. On lave celles-ci avec l'alcool froid, on les fait redissoudre dans l'alcool bouillant, et traite la solution par le charbon animal. On peut aussi déco- r l'acide lithofellique en précipitant par l'acide chlorhydrique

Gmelin (1841), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIX, 237. — Ettling, *ibid.*, XIX, 242. — Woehler, *ibid.*, XLI, 150. — Heimann, *ibid.*, XLI, 303. — Malaguti et Sarzeau, *Compt. rend. de l'Acad.*, XV, 518.

sa solution dans un alcali dilué, et en faisant cristalliser le préci dans l'alcool, après l'avoir lavé et desséché.

L'acide lithofellique se dépose sous la forme de très-petits p mes rhomboïdaux, à face terminale oblique (Goebel). Les crist sont incolores, durs et aisés à réduire en poudre. Ils se dissol dans 29 p. d'alcool à la température de 20° et dans 6¹/₂ p. d'al bouillant; la solution a une réaction acide. Ils se dissolvent 444 p. d'éther à 20° et dans 47 p. d'éther bouillant.

Composition de l'acide lithofellique :

	Ettling et Will.			Woehler.		Calcul.
Carbone. .	70,8	70,4	69,8	70,2	70,6	70,6
Hydrogène.	10,9	10,8	11,0	10,6	»	10,6
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	18,8
						100,0

L'acide lithofellique fond à 205°, et se concrète, par le re dissement, en une masse cristalline. Si on le chauffe à quel degrés au-dessus de son point de fusion, il se prend, par le re dissement, en une masse transparente et amorphe; cette modi tion, une fois refroidie, fond déjà entre 105° et 110°. Dissoute d l'alcool, elle devient de nouveau cristallisable (Woehler).

Fondu au contact de l'air, l'acide lithofellique se volatilise s la forme de vapeurs blanches qui répandent une légère o aromatique. Soumis à la distillation sèche, il perd 2 atomes d'e et se convertit en une huile acide $C^{40}H^{34}O^{6}$, à laquelle MM. M laguti et Sarzeau donnent le nom d'*acide pyrolithofellique*.

L'acide lithofellique se dissout dans l'acide sulfurique concen la solution devient laiteuse par l'addition de l'eau. L'acide nitri le convertit, à chaud, en un acide jaune, contenant $C^{40}H^{28}(NO^{4})$ suivant MM. Malaguti et Sarzeau. Il se dissout et cristallise dans cide acétique.

Chauffé avec du sucre et de l'acide sulfurique, il produit coloration violette semblable à celle qu'on observe, dans les m mes circonstances, avec l'acide cholique et l'acide cholalique[1]

Il se dissout aisément dans les alcalis caustiques et dans les c bonates alcalins.

§ 1985. Les *lithofellates* sont peu connus.

Le *sel d'ammoniaque* ne s'obtient qu'en dissolution. La solut ammoniacale ne précipite ni les sels de chaux ni les sels de b

[1] STRECKER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVII, 53.

, mais elle précipite les sels de plomb et d'argent; elle perd
e son ammoniaque par l'évaporation.

e *sel de potasse* et le *sel de soude* sont amorphes et gommeux ;
e dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils ne se dissolvent
dans une liqueur chargée de sel marin, et se comportent sous
apport comme les savons. Leur solution précipite, par les aci-
, d'abondants caillots blancs qui se contractent peu à peu, et
iennent pulvérulents et terreux par la dessiccation; c'est la mo-
ation amorphe de l'acide lithofellique.

e *sel de baryte* s'obtient en chauffant du carbonate de baryte
e de l'acide lithofellique délayé dans l'eau (?); la liqueur donne
ite, par la concentration, des cristaux fort solubles dans l'al-
l (Heumann).

e *sel de plomb* s'obtient sous la forme d'un précipité blanc,
soluble dans l'eau, un peu plus soluble dans l'alcool, lorsqu'on
ge une solution alcoolique d'acide lithofellique, additionnée
moniaque, avec de l'acétate de plomb neutre. Si l'on chauffe
écipité dans la liqueur, il devient emplastique. Séché à 100°,
donné à l'analyse 49,0 p. c. d'oxyde de plomb (Ettling et
). Cette quantité correspond à la composition d'un sous-sel
-être à la formule $C^{40}H^{35}PbO^{8}$, 2 PbO, calcul, 50,9 p. c.
de). Dans d'autres déterminations, on a obtenu 32 et 41,45
d'oxyde de plomb (Woehler).

sel d'argent paraît renfermer $C^{40}H^{35}AgO^{8}$, à 100°. Lorsque,
nt MM. Ettling et Will, on mélange une solution alcoolique
de lithofellique avec du nitrate d'argent et un peu d'ammo-
e, il se produit un volumineux précipité floconneux qui dis-
par la chaleur ou par l'addition d'une plus grande quantité
ool; par l'évaporation de la liqueur, le lithofellate d'argent
llise en longues aiguilles, fort légères, qui noircissent promp-
nt à la lumière. Le précipité floconneux a la même composi-
que le sel cristallisé.

après M. Woehler, si l'on mélange le sel de potasse neutre
du nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc, qui devient
lastique quand on le chauffe au sein de la liqueur; ce préci-
se dissout pendant les lavages; la solution, étant évaporée, se
uvre d'une pellicule et se dessèche sans cristalliser.

Le lithofellate d'argent, sous ces différentes formes, a donné à l'analyse :

	Ettling et Will[1].		Woebler.	Calcul.
	a	*b*	*c*	
Oxyde d'argent. . .	25,63	25,33	25,0	25,72

Dérivés par oxydation des acides de la bile.

§ 1986. Si on chauffe l'acide choloïdique avec de l'acide nitrique d'une concentration moyenne, la réaction est fort violente; la masse développe beaucoup de vapeurs nitreuses et se boursouffle considérablement. Il se produit, dans ces circonstances, un grand nombre de substances qui ont été particulièrement étudiées par M. Redtenbacher[2]. L'acide cholique et l'acide hyocholique donnent les mêmes produits. La cholestérine en fournit aussi quelques-uns.

On arrose l'acide choloïdique, dans un grand verre à pied, de 4 à 5 fois son volume d'acide nitrique concentré, on attend que la première attaque se soit calmée, puis on distille le tout à une douce chaleur, de manière à le réduire au cinquième, en cohobant quelquefois le liquide quand cela est nécessaire. Lorsque l'acide nitrique a cessé d'agir, on étend le produit distillé de deux fois son volume d'eau et on le soumet à une nouvelle distillation. Le résidu, dans la cornue, constitue une masse jaunâtre, molle, entièrement cristalline, en partie soluble dans l'eau; il est d'ailleurs encore chargé d'acide nitrique. Il renferme de l'acide oxalique, de l'*acide choloïdanique* (§ 1987) et de l'*acide cholestérique* (§ 1988).

Le liquide condensé dans le récipient est d'une odeur fort âcre et étourdissante, due à la présence d'une huile pesante qui est elle-même un mélange d'*acide nitrocholique* (§ 1989) et de *cholacrol* (§ 1990). Cette huile occupe le fond, et peut-être décantée; l'huile qui nage à la surface de la partie aqueuse du produit distillé, est un mélange d'acides acétique, valérique, caprylique et caprique; la présence de l'acide butyrique n'y a pas pu être déterminée d'une manière certaine.

§ 1987. *Acide choloïdanique*, $C^{36}H^{28}O^{12}$?. — Le résidu, dans la

[1] *a* sel floconneux ; *b* sel cristallisé ; *c* sel amorphe dont une partie s'était dissoute par les lavages.

[2] Redtenbacher (1846), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVII, 145. — Theyer et Schlosser, *ibid.*, L, 243. — Schlieper, *ibid.*, LVIII, 375. — Strecker et Gundelach, *ibid.*, LXII, 226.

ue, provenant du traitement de l'acide choloïdique par l'acide que se divise en deux couches par le refroidissement; la partie alline surnageante constitue l'acide choloïdanique.

n la filtre sur du verre pilé placé dans un entonnoir, et on la fie par la cristallisation dans l'eau bouillante. S'il arrive que sidu de l'opération ne donne qu'une résine, il faut continuer elle l'action de l'acide nitrique; la résine se convertit alors en e choloïdanique.

et acide cristallise en longs prismes piliformes, qui, desséchés le papier, prennent l'aspect de l'amiante. Il est presque inso- e dans l'eau froide, et exige beaucoup d'eau bouillante pour lissoudre; la solution est acide; l'alcool le dissout aisément. a donné à l'analyse :

	Redtenbacher.				$C^{32}H^{24}O^{14}$
Carbone. . . .	57,8	57,9	58,0	58,1	58,5
Hydrogène. . .	7,3	7,6	7,5	7,6	7,3
Oxygène. . . .	»	»	»	»	34,2
					100,0

100° l'acide choloïdanique ne perd pas de son poids; à une pérature plus élevée, il noircit et développe une vapeur âcre cide.

s acides chlorhydrique et nitrique le dissolvent à chaud sans rer.

acide choloïdanique exige bien peu d'alcali pour être saturé. s choloïdates à base d'alcalis et de terres alcalines sont solu- ; ceux à base de métaux pesants sont insolubles ou peu so- es.

s sels se décomposent par les lavages à l'eau, de sorte qu'il as été possible de déterminer l'équivalent de l'acide choloï- que.

1988. *Acide cholestérique*, $C^{16}H^{10}O^{10} = C^{16}H^{8}O^{8}$, 2 HO(?). — r-mère d'où l'on a extrait l'acide choloïdanique renferme acide oxalique, une résine molle (qui s'en sépare par l'addition eau, et paraît se convertir en acide choloïdanique par l'action ngée de l'acide nitrique), et un acide incristallisable, soluble l'eau. Ce dernier constitue l'acide cholestérique[1]; c'est le

1. Pelletier et Caventou (*Ann. de Chim. et de Phys.*, VI, 401) ont donné le nom *cholestérique* à une substance azotée, cristallisée en aiguilles fusibles à 58°, qui erait, suivant eux, par l'action de l'acide nitrique sur la cholestérine. M. Red-

produit principal de l'action de l'acide nitrique sur l'acide c loïdique.

L'acide cholestérique s'obtient aussi comme produit final, l'action de l'acide nitrique sur l'acide cholique et sur la chol rine.

Voici comment on isole l'acide cholestérique : on satur de l'ammoniaque le mélange d'acide cholestérique et d'acide lique, et l'on précipite par le nitrate d'argent. On fait bo dans l'eau le précipité, et l'on filtre; le cholestérate s'y dépose en croûtes cristallines. On délaye celles-ci dans l'eau et on le compose par l'hydrogène sulfuré.

L'acide cholestérique est une substance jaunâtre qui ressem à la gomme de cerisier; il attire l'humidité de l'air en se ra lissant. Sa saveur est assez acide et amère; il se dissout aisé dans l'eau, l'alcool et les acides.

Par la distillation sèche, il se décompose en dégageant de peurs amères et en laissant beaucoup de charbon.

Les *cholestérates* à base d'alcalis et de terres alcalines sont lubles dans l'eau et ne cristallisent pas. Les sels des métaux pe y produisent des précipités jaunâtres; les persels de fer précip en brun jaunâtre, les deutosels de cuivre en vert pistache.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc jaunâtre, contenant C Ag^2O^{10}. Il a donné à l'analyse :

	Redtenbacher [1].			Schlieper.		Gundelach et Strecker.	C
	a	*b*	*b*	*c*	*c*	*d*	
Carbone. . . .	23,5	23,3	24,1	23,5	24,1	24,1	2
Hydrogène . .	2,2	2,2	2,4	2,3	2,4	2,4	
Oxyde d'argent.	58,3	57,5	»	57,7	57,7	57,7	5

§ 1989. *Acide nitrocholique*, $C^2H^2N^4O^{10}$ (?). — L'huile pes qui se condense dans le récipient, lorsqu'on traite l'acide cholo que par l'acide nitrique, réagit acide; mais elle n'est pas une su tance unique. Lavée avec de l'eau et délayée dans un alcali, se colore en jaune, et, si la lessive est concentrée, elle dépose

tenbacher pense que cet acide azote a dû être obtenu avec de la cholestérine im car il n'a pu produire aucune substance cristallisée avec de la cholestérine chim ment pure, tout en variant de bien des manières les circonstances de l'opération.

[1] Le sel provenant d'un acide cholestérique : *a* préparé par l'acide choloidique; *b* par la cholestérine, *c* id. par l'acide cholique; *d* id. par l'acide hyocholique.

taux d'un jaune citronné. Mais l'huile ne disparaît pas tout en-
e par ce traitement; son odeur étourdissante se modifie à la
gue, et fait place à une autre qui, sans être moins forte, n'étour-
pas cependant et rappelle celle de la cannelle. Avant ce trai-
ent, l'odeur de l'huile brute excite le larmoiement et détermine
maux de tête.

es cristaux jaunes constituent le nitrocholate de potasse; la
ie non saponifiable est composée de cholacrol.

our isoler le nitrocholate, on abandonne pendant plusieurs
s l'huile pesante brute avec de la potasse diluée; on décante
olution jaune, et on l'abandonne dans le vide sur de l'acide sul-
que. L'emploi de la chaleur n'est pas avantageux, car elle déter-
e la décomposition du sel. Quand la majeure partie du nitro-
late s'est prise en cristaux, il reste une eau-mère non cristalli-
le, où il y a encore un peu de salpêtre, les sels des acides gras
tils, etc. On redissout le nitrocholate dans l'eau tiède, et on
ndonne de nouveau la solution; de cette manière, on l'obtient
ristaux parfaitement définis.

e nitrocholate de potasse est d'un jaune citronné, de la même
ne, à ce qu'il paraît, que le ferrocyanure de potassium; il est
ne odeur légèrement étourdissante et ne se conserve pas à l'air.
esure que les cristaux se dessèchent, ils éclatent en se divi-
t en un grand nombre de petits fragments; ce phénomène est
ore plus prompt quand on les chauffe. On ne peut pas non plus
dessécher dans le vide; ils éclatent alors de la même manière,
nnent une forte odeur, et paraissent se décomposer.

Composition des cristaux de nitrocholate de potasse simplement
rimés, $C^2HKN^4O^{10}$ (?).

	Redtenbacher [1].	Calcul.
Carbone. . . .	7,8	6,4
Hydrogène . .	0,6	0,5
Azote.	30,0	30,0
Potasse	24,8	24,2

La solution du nitrocholate de potasse se décompose aussi dans
utres circonstances. Par une longue ébullition, elle donne
s cristaux de salpêtre. Décomposée par un acide, par exem-

Malgré l'emploi du cuivre métallique, il a été impossible, dans cette analyse, d'e-
r la formation d'un peu de vapeur nitreuse: de là probablement l'excès de carbone
ote a été déterminé par la méthode qualitative

ple, par de l'acide sulfurique étendu, elle donne de l'acide ni de l'acide nitrique, une huile grasse et de l'acide cyanhyd c'est-à-dire les mêmes produits qu'on obtient aussi avec les mères de la cristallisation du nitrocholate brut. Avec les sel talliques, le nitrocholate de potasse ne donne pas de précipi

§ 1990. *Cholacrol*, $C^{16}H^{10}(NO^4)^4O^{10}$(?). — C'est l'huile p qui reste à l'état insoluble dans la préparation du nitrochol potasse.

On l'agite avec de l'eau, jusqu'à ce qu'elle soit neutre. E jaunâtre, d'une odeur fort âcre, peu soluble dans l'eau, fort s dans l'alcool et l'éther; elle est indifférente pour les alcalis acides. Chauffée à 100°, elle se décompose en dégageant d peurs nitreuses; quelquefois elle brûle alors avec une légère sion, en laissant une petite quantité d'un liquide qui a l'od la graisse.

Composition du cholacrol desséché sur le chlorure de cal

	Redtenbacher.	Calcul.
Carbone	25,9	25,9
Hydrogène.	2,8	2,7
Azote	15,2	15,0
Oxygène.	»	56,4
		100,0

Acide caïncique.

Composition : $C^{32}H^{16}O^{14}$ (?)

§ 1991. Cet acide a été trouvé [1] dans la racine de caïnca cocca *anguifuga* Martius), espèce du rubiacée originaire d sil et employée contre la mesure des serpents venimeux. On le aussi dans la racine de petit branda (*Chiococca racemosa*, L. usitée dans les Antilles contre la syphilis et le rhumatisme.

Le procédé d'extraction le plus simple consiste, suivant Pe et Caventou, à épuiser par l'alcool la racine de caïnca en p à concentrer par la distillation la liqueur alcoolique, à agite trait avec de l'eau, à filtrer le mélange, et à ajouter successiven

[1] François, Pelletier et Caventou (1830), *Journ. de Pharm.*, XVI, 465. — *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLVII, 185. — Rochleder et Hlasiwetz, *Berk Akad. d. Wissensch. zu Wien;* juin 1850. En extrait : *Ann. der Chem. u. P* LXXVI, 238.

eur filtrée de petites portions de lait de chaux jusqu'à ce soit dépourvue d'amertume. Il en résulte un sous-caïncate ix insoluble, qui doit être mis en contact à chaud avec une n alcoolique d'acide oxalique. Bientôt le sel est décomposé; alors de passer la nouvelle liqueur à travers un filtre, et aisser refroidir; une partie de l'acide caïncique se dépose us la forme de petites aiguilles déliées, groupées ensemble. e s'obtient par une douce évaporation.

Rochleder et Hlasiwetz conseillent d'opérer de la manière e sur la racine de petit branda : on épuise par l'alcool l'é- e cette racine, et on ajoute à l'extrait une solution alcooli- cétate de plomb. Il se produit ainsi un précipité jaune com- : cafétannate, contenant, en outre, du caïncate et du phos- le plomb. La liqueur filtrée donne avec le sous-acétate de un précipité jaune pâle, composé en majeure partie de caïn- plomb, ne renfermant que des traces de cafétannate. On suite l'acide caïncique du dernier précipité, en décomposant par l'hydrogène sulfuré. L'acide caïncique se sépare par le le la solution suffisamment concentrée sous la forme de , composés de prismes microscopiques. Les flocons étant dis- ns l'eau bouillante, additionnée d'un peu d'alcool, donnent refroidissement des aiguilles feutrées d'acide caïncique.

de caïncique pur est sans odeur; sa saveur, nulle d'abord, : ensuite fort amère, et laisse à la gorge un léger sentiment tion qui se dissipe bientôt. Il rougit le tournesol d'une ma- rès-sensible. L'eau n'en dissout que $^1/_{600}$ de son poids; il en même de l'éther; l'alcool au contraire le dissout aisément, à chaud qu'à froid, et le laisse cristalliser par refroidisse- L'acide cristallisé perd, à 100°, 9 p. c. d'eau (Liebig).

alyse de l'acide caïncique, séché à 100°, a donné :

	Liebig.	Rochleder et Hlasiwetz.			$C^{32}H^{26}O^{14}$
one	56,74	58,40	58,08	58,34	58,18
rogène	7,48	7,60	7,77	7,93	7,88
gene. . . .	»	»	»	»	33,94
					100,00

rapports $C^{32}H^{26}O^{14}$, adoptés par MM. Rochleder et Hlasiwetz, ent de contrôle.

r n'altère pas l'acide caïncique.

Chauffé dans un tube de verre, l'acide caïncique se ramol charbonne, et donne un sublimé blanc dépourvu d'amertum

Les acides exercent sur lui une action remarquable. L' chlorhydrique le dissout, mais en le transformant presque i diatement en une masse gélatineuse d'acide quinovatique (§ 1 suivant MM. Rochleder et Hlasiwetz, il se produit en même une matière sucrée qui paraît être du glucose.

L'acide sulfurique étendu, et, à chaud, l'acide acétique, pr sent le même effet que l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique concentré charbonne l'acide caïncique.

L'acide nitrique agit d'abord comme les acides dilués précé puis il donne lieu à un dégagement de bioxyde d'azote, en pr sant une matière jaune et amère, sans acide oxalique (?).

Les alcalis concentrés transforment aussi l'acide caïnciq acide quinovatique.

Pris intérieurement l'acide caïncique agit comme un pu diurétique.

Les *caïncates* sont peu connus. Ils ont une saveur amère.

Les *sels neutres d'ammoniaque, de potasse, de baryte et de* sont solubles dans l'eau, déliquescents et incristallisables. Il également solubles dans l'alcool. L'eau de chaux forme dans lution aqueuse du caïncate neutre de chaux un abondant pr de sous-sel, soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dép flocons blancs, très-alcalins.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc qu'on obtient en quantité avec des solutions alcooliques d'acide caïncique et tate de plomb. Ce précipité renferme :

	Rochl. et Hl.	$C^{52}H^{24}Pb^{2}O^{14}$ +
Carbone.	34,95	34,71
Hydrogène. . . .	4,45	4,70
Oxyde de plomb.	40,30	40,34

Il existe aussi des sous-sels de plomb.

§ 1992. *Acide quinovatique* [1], dit aussi acide chiococ acide quinovique, amer de quinova. — Ce corps a été trou

[1] Pelletier et Caventou, *Journ. de Pharm.*, VII, 112. — Winckler, *Re Buchner*, LI, 193. — Buchner jeune, *Ann. der Chem. u. Pharm*, XVII, Petersen, *ibid.*, XVII, 164. — Schnedermann, *ibid.*, XLV, 277. — Rochl Hlasiwetz, *loc. cit.* — Hlasiwetz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, Schwarz, *ibid.*, LXXX, 330.

ier et Caventou dans le faux quinquina du commerce (*China*
; M. Schwarz l'a également rencontré dans les vrais quinqui-
l se produit, d'après MM. Rochleder et Hlasiwetz, par l'action
cides et des alcalis sur l'acide caïncique.

ur extraire l'acide quinovatique, M. Schnedermann fait bouillir
ıx quinquina avec du lait de chaux, et précipite l'extrait par
le chlorhydrique ; il purifie le précipité en le dissolvant dans
ol, et précipitant la solution par l'eau ; il répète cette dernière
ıtion jusqu'à ce que l'acide quinovatique soit entièrement in-
e.

ıcide quinovatique [1] desséché se présente sous la forme de
ıents amorphes, semblables à de la gomme. Il ne se dissout
que pas dans l'eau, mais il est assez soluble dans l'éther, et
ut dans l'alcool. Il a une saveur fort amère. Ses solutions ne
posent pas à l'état cristallisé [1] (Schnedermann).

a donné à l'analyse :

	Petersen.		Schnederm.		Hlasiw.	Schwarz.		Rocheder et Hlasiwetz.		
					a	*b*	*b*			
bone. . .	66,6	66,7	67,1	67,4	66,57	68,90	68,80	70,18	69,78	68,40
hrogène. .	8,9	9,0	9,1	9,0	8,88	8,85	8,87	8,93	8,65	8,83
gène. . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

es nombres précédents sont trop divergents pour qu'on en puisse
ire une formule. (M. Schnedermann adopte les rapports
P^2O^{10}; MM. Rochleder et Hlasiwetz, $C^{48}H^{35}O^{11}$).

bumis à la distillation sèche, l'acide quinovatique donne une
le épaisse, douée d'une forte odeur d'encens et de pétrole, ainsi
me petite quantité de cristaux brillants.

Traité par l'acide nitreux, il dégage des vapeurs rouges; si l'on
ste de l'eau, il se précipite des flocons blancs amorphes (renfer-
nt : carbone, 58,35; hydrog., 6,10), ainsi qu'une matière rési-
se. Il ne se produit point d'acide oxalique.

L'acide quinovatique se dissout aisément dans la potasse diluée
dans l'ammoniaque. Il se dissout également par l'ébullition
c du lait de chaux ou avec de la magnésie délayée dans l'eau.

[1] Buchner jeune prétend l'avoir obtenu à l'état cristallisé.

Les analyses de MM. Rochleder et Hlasiwetz ont été faites sur de l'acide quinovati
séché à 120° et produit par la métamorphose de l'acide caïncique ; les autres analyses
pportent à de l'acide quinovatique directement extrait du faux quinquina. *a* acide
à 140°; *b* acide séché à 160°.

Ces solutions précipitent la plupart des sels métalliques, m précipités n'ont pas une composition constante.

Le *sel de potasse* constitue une masse amorphe.

Le *sel de chaux* se présente après la dessiccation sous la fo flocons dont la solution aqueuse et concentrée devient é par la chaleur comme de l'empois d'amidon, et s'éclaircit d veau par le refroidissement.

Le *sel de magnésie* est une masse amorphe, d'un aspect g

Le *sel de cuivre* est un précipité bleu clair, qui se produi l'acétate de cuivre et une solution alcoolique d'acide quinov Séché à 100°, ce précipité renferme :

	Schnedermann.		
Carbone	61,3	61,4	»
Hydrogène. . . .	8,0	8,0	»
Oxyde de cuivre. .	10,8	11,0	10,8

Le *sel de plomb* est un précipité blanc qu'on obtient avec lutions alcooliques d'acide quinovatique et d'acétate de plo

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, qui noircit par la de tion.

ACIDE CARMINIQUE.

Syn. : Carmine.

Composition : $C^{28}H^{14}O^{16}$ (?)

§ 1993. Ce corps[1] constitue la matière colorante de la coch Obtenu d'abord à l'état impur par Pelletier et Caventou, il étudié plus récemment par M. Warren de la Rue, à qui l'o la connaissance de sa composition.

Il n'est pas aisé de l'obtenir à l'état de pureté; il est surto

[1] PELLETIER et CAVENTOU (1818), *Ann. de Chim. et de Phys.*, VIII, 250, e *de Pharm.*, IV, 193. — LASSAIGNE, *Journ. de Pharm.*, V, 435. — PELLETIER, *Chim. et de Phys.*, LI; 194. — ARPPE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LV, 101. REN DE LA RUE, *ibid.*, LXIV, 1, et *Journ. f. prakt. Chem.* XLIII, 511. — M. (*Journ. f. prakt. Chem.*, LII, 462) a obtenu, par l'action de l'acide sulfur l'acide morintannique, un acide rouge auquel ce chimiste donne le nom *d'acide rique* (§ 2074), et qu'il suppose être identique avec l'acide carminique. L'acide r que, il est vrai, est à peine soluble dans l'eau, tandis que l'acide carminique s dans ce liquide en toutes proportions; mais une très-petite quantité d'ammoniaq l'acide rufimorique soluble dans l'eau, et il serait possible, suivant M. Wagner, qu extrait de la cochenille dût aussi sa solubilité à un léger mélange d'ammoniaque

de le priver entièrement d'acide phosphorique et d'une matière
ée particulière. Voici la marche à suivre pour l'extraire : on
bouillir 1 p. de cochenille avec 40 p. d'eau pendant 20 minu-
on passe par un linge, et l'on précipite l'extrait par de l'acé-
de plomb légèrement acidulé; on lave le précipité à l'eau dis-
, tant que les eaux de lavage troublent le bichlorure de
ure, réaction qui est due à la présence de la matière azotée.
délaye ensuite le précipité dans l'eau, et on le traite par l'hydro-
sulfuré. Après avoir ainsi décomposé tout le sel de plomb, on
ent une liqueur rouge foncé. L'excès d'hydrogène sulfuré en
nt été chassé, on la précipite encore une fois par de l'acétate de
b acidulé, et l'on décompose le nouveau précipité par l'hy-
gène sulfuré. La liqueur rouge ainsi produite est évaporée au
-marie par une chaleur ne dépassant pas 38°; finalement elle
desséchée dans le vide sur de l'acide sulfurique. On obtient ainsi
produit d'un pourpre foncé, très-acide et de l'odeur du sucre
é; mais cette substance est encore impure. On en dissout les
s de l'alcool absolu et bouillant, et, après avoir dissous le
dans l'eau, on précipite la solution aqueuse par de l'acétate
plomb. On met le précipité de carminate de plomb en di-
ion avec la solution alcoolique de l'acide carminique brut,
nanière à séparer à l'état de sel de plomb l'acide phosphorique
renferme. La solution alcoolique étant ensuite additionnée
her, il se produit un précipité rouge, qui contient de la ma-
azotée, entraînant une certaine quantité de principe co-
nt. Pour séparer entièrement ce dernier, on redissout le préci-
rouge dans l'alcool, et l'on verse encore une fois de l'éther dans
queur; de sorte que la matière azotée se sépare sous la forme
précipité brun, tandis que l'acide carminique reste en solution.
lement on distille les solutions éthéro-alcooliques, et l'on des-
e le résidu dans le vide.

'acide carminique pur se présente sous la forme d'une masse
le, d'un brun pourpre, dont la poudre est d'un beau rouge.
dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, ainsi que
un mélange d'alcool et d'éther, mais il est peu soluble dans
er pur; sa solution aqueuse ne s'altère pas à l'air. Il se dissout
sans altération dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sul-
ue.

L'acide séché à 121° a donné à l'analyse :

	Warren de la Rue.		Calcul.
Carbone . . .	54,17	54,10	54,19
Hydrogène .	4,58	4,66	4,52
Oxygène . .	»	»	41,29
			100,00

On peut le chauffer à 136° sans qu'il se décompose; mais, cette température, il dégage un liquide acide. Soumis à la c tion, il se boursoufle, et émet une petite quantité de vapeur ges qui se condensent, sans donner aucune trace de matièr leuse.

Sa solution aqueuse présente une légère réaction acide; elle sorbe pas l'oxygène à la température ordinaire. Elle n'e précipitée par les alcalis; mais ceux-ci la colorent en pourpı alcalis occasionnent aussi des précipités pourpres dans la so alcoolique de l'acide carminique. Les alcalis terreux précipit pourpre la solution aqueuse de cet acide. Le sulfate d'alumi la précipite pas; mais, par l'addition de quelques gouttes d'a niaque, on obtient une belle laque cramoisie. Les acétates de p de zinc, de cuivre et d'argent donnent des précipités pourpre précipité d'argent se décompose extrêmement vite en sépara l'argent métallique; si l'on ajoute ensuite à la liqueur du nitr plomb, de mercure (mercureux) ou d'argent, on obtient de cipités rougeâtres; si l'on y verse du chlorure d'étain (stanne stannique), la liqueur prend une belle teinte cramoisie san y ait précipitation.

Le chlore, l'iode et le brome attaquent promptement l'acid minique; le brome donne naissance à une substance jaune, ble dans l'alcool.

L'acide nitrique même étendu le décompose à chaud. Ave cide nitrique de 1,4, on obtient de l'acide oxalique et de l' nitrococcusique (§ 1994).

Les *carminates* sont difficiles à obtenir d'une composition tante.

Le *sel de cuivre*, $C^{8}H^{6}CuO^{16}$ + aq. (?), s'obtient en préci par l'acétate de cuivre une solution aqueuse d'acide carmi additionnée d'acide acétique, en ayant soin qu'un grand exc cide carminique reste dans la liqueur. Après la dessiccati sel se présente sous la forme d'une masse dure, couleur de br

hé à 100°, il a donné à l'analyse :

	Warren de la Rue.		Calcul.
Carbone.	47,62	»	48,05
Hydrogène . . .	4,12	»	4,01
Oxyde de cuivre .	11,78	11,27	11,33

que nous l'avons dit, l'acide carminique constitue la ma-
ɔrante de la cochenille. Le *carmin* du commerce se prépare
ɔt de l'alun dans la décoction de cochenille ; la *laque car-*
btient de même avec une décoction alcalisée. On teint
ochenille en écarlate et en cramoisi, sur laine et sur soie,
ouleurs qu'elle donne sont plus brillantes que solides, car
t tachées par l'eau et par les alcalis. On fixe la matière co-
e la cochenille au moyen de l'alun, du tartre et du mor-
tain.

Dérivés nitriques de l'acide carminique.

j. *Acide nitrococcusique*[1], $C^{16}H^5(NO^4)^3O^6 + 2$ aq. $= C^{16}H^5$
2 aq. — L'acide nitrique de 1,4 attaque à chaud l'acide
ue ; il se développe beaucoup de vapeurs nitreuses, et, quand
ɔn est terminée, le liquide se prend en une bouillie cristal-
posée d'acide oxalique et d'acide nitrococcusique.
sou t la bouillie dans l'eau bouillante, et on précipite par le
le plomb ; le précipité, traité par l'hydrogène sulfuré,
ıe solution qui fournit d'abondants cristaux d'acide oxali-
liquide séparé, par le filtre, de l'oxalate de plomb, donne,
ɔncentration, une nouvelle portion d'oxalate ; enfin l'eau
ırnit de beaux cristaux d'acide nitrococcusique, qu'on pu-
une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.
e nitrococcusique cristallise en tables rhombes d'une cou-
ıe, solubles dans l'eau froide, plus solubles encore à chaud ;
lement fort soluble dans l'alcool et dans l'éther. Les solu-
orent l'épiderme en jaune.

:N DE LA RUE (1847), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIV, 23. — L'acide
ique dérive d'un acide non azoté, isomère de l'acide anisique.

L'acide desséché à 100° a donné à l'analyse :

	Warren de la Rue.			
Carbone	33,67	33,60	33,95	34,11
Hydrogène	1,98	1,98	1,82	1,87
Azote.	15,03	14,92	»	»
Oxygène	»	»	»	»

L'acide cristallisé contient 2 atomes d'eau.

Sa solution dissout le fer et le zinc, en devenant plus fo sulfure ammonique décompose l'acide nitrococcusique, en du soufre et en produisant un acide particulier qui n'a examiné.

Les *nitrococcusates* sont très-solubles dans l'eau ; la plupa tre eux se dissolvent aussi dans l'alcool. La chaleur les fait d avec violence.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{16}H^{3}(NH^{4})^{2}(NO^{4})^{3}O^{6}$ + aq., s'obt faisant passer de l'ammoniaque sèche dans une solution de l'acide nitrococcusique ; il se dépose alors peu à peu forme d'aiguilles groupées en aigrettes. Ce sel se sublime chaleur, probablement en se décomposant. Le sel dessé le vide contient :

	Warren de la Rue.	Calcul.
Carbone	29,05	29,09
Hydrogène.	3,97	3,64
Oxyde d'ammonium .	15,91	15,76

Le *sel de potasse*, $C^{16}H^{3}K^{2}(NO^{4})^{3}O^{6}$, s'obtient en saturan nitrococcusique par le carbonate de potasse ; il se dépo l'évaporation, sous la forme de petits cristaux jaunes, fo bles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, insolubles dans Il renferme :

	Warren de la Rue.		Calcul.
Potasse. . . .	25,74	25,92	25,89

Le *sel de baryte*, $C^{16}H^{3}Ba^{2}(NO^{4})^{3}O^{6}$ + 2 aq., s'obtient tant l'acide par de l'eau de baryte, et en évaporant la liqueu avoir enlevé l'excès de baryte par un courant de gaz carb

me de petits cristaux jaunes, insolubles dans l'alcool. Le sel à 100° paraît contenir 2 atomes d'eau; en effet, on y a trouvé :

	War. de la Rue.	Calcul.
Carbone	21,96	21,80
Hydrogène. . .	1,38	1,14
Baryte	35,06	34,81

sel de cuivre forme des aiguilles d'un vert pomme pâle, obtient en dissolvant le carbonate de cuivre dans l'acide niccusique.

sel d'argent renferme, à 100°, $C^{16}H^{3}Ag^{2}(NO^{4})^{3}O^{6}$. Lorsqu'on e de préparer ce sel, en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide lant, celui-ci éprouve une décomposition en dégageant du arbonique. Pour éviter cette métamorphose, il faut préparer à froid, avec du carbonate d'argent, et évaporer la solution le vide. On obtient alors de longues aiguilles jaunes qui deent orangées par la dessiccation à 100°. Une chaleur plus e les fait explosionner. Ce sel renferme :

	Warr. de la Rue.		Calcul.
Carbone. . . .	18,99	»	19,16
Hydrogène. . .	0,75	»	0,60
Oxyde d'argent.	46,03	45,97	46,31

e dissout dans l'eau et l'alcool.

ACIDE CHÉLIDONIQUE.

Composition : $C^{14}H^{4}O^{12} + 2$ aq.

995. Cet acide [1] est contenu dans la grande chélidoine en inaison avec de la chaux et des alcalis organiques. Toutes les s de la plante en renferment; cependant il ne s'y trouve très-faible proportion et y est accompagné de beaucoup d'analique, ainsi que de petites quantités d'un autre acide orga. L'époque de la floraison convient le mieux à l'extraction cide chélidonique; c'est alors du moins que la plante en ren- le plus.

ici le procédé d'extraction employé par M. Lerch : on coapar la chaleur le suc de la chélidoine, on aiguise par de l'anitrique faible le suc filtré, et on le précipite par le nitrate

[1] BIST (1839), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXIX, 113. — LERCH, *ibid.*, LVII,

de plomb. Le malate de plomb reste dissous dans l'acide nitrique tandis que le chélidonate y est insoluble. Toutefois il faut éviter l'emploi d'un excès d'acide nitrique, autrement tout le chélidonate ne se précipiterait pas; de même un excès de nitrate de plomb est à éviter, le chélidonate de plomb étant assez soluble dans les autres sels du même métal. Si l'on prend les proportions convenables, le précipité est cristallin et se dépose promptement. Cependant le sel ainsi obtenu renferme aussi de la chaux; on le délaye dans beaucoup d'eau, et l'on y fait passer de l'hydrogène sulfuré. Comme la décomposition du sel de plomb ne s'effectue qu'avec lenteur, il faut continuer le dégagement du gaz pendant plusieurs jours et renouveler l'eau assez souvent. On obtient ainsi un liquide acide de chélidonate acide de chaux; on le neutralise par la craie, on mélange avec du charbon animal, on évapore jusqu'à formation de pellicule saline, et, après avoir filtré, on abandonne à cristallisation. Le chélidonate de chaux se dépose du liquide refroidi sous la forme d'aiguilles blanches et soyeuses, qui suffit de laver avec un peu d'eau distillée pour les avoir entièrement pures. Le charbon resté sur le filtre retient l'excès de craie ainsi que le malate de chaux qui peut se trouver dans le produit; il ne retient que bien peu de chélidonate qui peut s'extraire complétement par les lavages; d'ailleurs toute la matière colorante reste avec l'excès de craie si l'on n'emploie pas de charbon, et le chélidonate cristallise néanmoins à l'état incolore.

Cependant il y a de la difficulté à séparer l'acide de ce sel de chaux; il faut le faire cristalliser plusieurs fois dans l'acide nitrique pour le transformer complétement en acide chélidonique. Mais il est aisé, avec ce sel de chaux, de préparer d'autres chélidonates par double décomposition; le sel ammoniacal (préparé avec le carbonate d'ammoniaque) convient alors le mieux à la préparation de l'acide. Si l'on ajoute à ce sel une quantité suffisante d'acide chlorhydrique (2 p. d'acide moyennement étendu pour 1 p. de solution concentrée du sel), l'acide chélidonique se sépare complétement, et tout le liquide se prend en une bouillie de cristaux; on les lave à l'eau froide, et on les purifie par une nouvelle cristallisation.

M. Hutstein[1] prépare l'acide chélidonique de la manière sui-

[1] HUTSTEIN, *Archiv d. Pharm.*, [2] LXV, 23; *Journ. de Pharm.*, [3] XX, 30.

te : la chélidoine fraîche et en pleine floraison est exprimée, et ne est soumis à l'ébullition ; il s'en sépare ainsi de la chlorolle, qu'on enlève par le filtre. A la liqueur filtrée encore chaude ajoute de l'acide nitrique d'une densité de 1,30 (pour maintenen dissolution le malate de plomb qui doit se former ultérieurement) et l'on y verse ensuite du nitrate de plomb, aussi longps qu'il se dépose un précipité cristallin de chélidonate de mb. On laisse égoutter celui-ci, et, après l'avoir délayé dans n, on y ajoute une solution de quintisulfure de calcium. Le lange ayant été filtré, on évapore la liqueur à la température de ullition (afin de détruire la petite quantité d'hyposulfite qui n se former), et l'on enlève les dépôts à l'aide du filtre. On ient ainsi des cristaux de chélidonate de chaux qu'on transforme el d'ammoniaque au moyen du carbonate ; enfin, on sépare l'a- rchélidonique du sel d'ammoniaque au moyen de l'acide chlorrique.

1996. L'acide chélidonique cristallise, par une évaporation te, en aiguilles incolores et allongées ; si l'on refroidit brusquent la solution bouillante, il se dépose en fines aiguilles feutrées, manière que tout le liquide se prend en masse.

'omposition[1] de l'acide desséché à 100° :

	Lerch.				$C^{14}H^4O^{12}$.
Carbone	45,37	45,13	45,70	45,40	45,40
Hydrogène. . .	2,26	2,28	2,54	2,36	2,36
Oxygène. . . .	»	»	»	»	52,24
					100,00

'acide cristallisé dégage, par la dessiccation à 100°, 8,82 à 9,03 r 100 d'eau, c'est-à-dire 2 atomes pour la formule $C^{14}H^4O^{12}$.

'n acide obtenu en longues aiguilles par l'évaporation sponta- a donné à M. Lerch 12,62 p. c. = 3 at. d'eau.

'acide chélidonique se dissout dans l'eau froide, mais il est in- nent plus soluble dans l'eau bouillante ; l'alcool le dissout éga- ent. Dans les acides il n'est pas beaucoup plus soluble que dans .

'acide cristallisé s'effleurit à la température ordinaire, ainsi sur l'acide sulfurique et à la température de 100° ; il perd

[1] est à remarquer que l'acide chélidonique renferme O² de moins que l'acide meco- : p. 706.

alors complétement son eau de cristallisation sans s'altérer davantage.

A 150°, il dégage une nouvelle quantité d'eau. Chauffé jusqu'à 220° ou 225°, il s'altère, devient mou comme de l'emplâtre, noircit et dégage du gaz carbonique pur. Le résidu, bouilli avec de l'eau et séparé de la partie noire à l'aide du filtre, donne un autre acide en croûtes cristallines jaunes.

Chauffé au contact de l'air, l'acide chélidonique brûle avec une légère explosion.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération; si l'on chauffe, la matière jaunit et développe des bulles de gaz; par l'ébullition, le liquide devient pourpre et finit par dégager du gaz sulfureux. L'acide nitrique concentré n'agit presque pas sur l'acide chélidonique; l'acide étendu l'oxyde avec peu d'énergie, en produisant du bioxyde d'azote, du gaz carbonique et un autre acide. Dans cette réaction il ne paraît pas se former d'acide oxalique.

L'acide chélidonique dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène, et se combine avec toutes les bases pour former les chélidonates.

Dérivés métalliques de l'acide chélidonique. Chélidonates.

§ 1997. L'acide chélidonique est tribasique. Il est susceptible de donner trois espèces de sels, dont la formule générale se représente ainsi :

Sels unimétalliques (acides) . . $C^{14}H^3MO^{12} = C^{14}HO^9, \left.\begin{matrix}MO\\2HO\end{matrix}\right\}$

— bimétalliques. . . . . $C^{14}H^2M^2O^{12} = C^{14}HO^9, \left.\begin{matrix}3MO\\HO\end{matrix}\right\}$

— trimétalliques. . . . . $C^{14}HM^3O^{12} = C^{14}HO^9, 3MO$

Les *sels bimétalliques* se forment toutes les fois qu'on neutralise par des oxydes métalliques ou par leurs carbonates une solution étendue d'acide chélidonique. Si la neutralisation n'est faite qu'avec de l'oxyde, il se forme aisément un sel trimétallique, et la solution devient jaune. Cette circonstance se présente pour les alcalis purs comme pour les terres alcalines, et, même pour les premiers, M. Lerch a constaté que la transformation du sel bimétallique en sel trimétallique s'effectue déjà par les carbonates, dans le cas où la solution est portée à l'ébullition.

ɔlupart des chélidonates bimétalliques sont solubles dans
t cristallisent aisément. Ils renferment ordinairement de
: cristallisation qui nécessite souvent une température supé-
à 150° pour être expulsée.

tés par les acides, ils deviennent unibasiques et acides;
par l'ammoniaque ou par un alcali fixe, ils se convertissent
traire en sels trimétalliques qui sont jaunes. Dans le cas où
correspondant est incolore, les sels bimétalliques le sont
ils n'agissent pas sur le tournesol.

sels trimétalliques jaunes peuvent aussi s'obtenir par double
ɔosition à l'aide d'un sel alcalin bimétallique additionné
ɔniaque, par exemple, avec un sel de chaux et d'autres sels
s oxydes métalliques forment un chélidonate tribasique in-
. Dans ce cas les solutions des sels employés ont besoin
tendues, afin qu'il ne se forme pas des sels à deux métaux
ıts.

: des chélidonates trimétalliques dont la base correspon-
ı'est pas colorée, sont d'un beau jaune citronné. Ceux à
métal alcalin sont très-solubles dans l'eau et cristallisables;
s autres métaux sont peu solubles ou insolubles.

sels solubles colorent beaucoup l'eau; une goutte de la solu-
turée d'un sel de chaux est capable de teindre en jaune
ande quantité d'eau.

acides les décomposent et les décolorent, en les transfor-
en sels bimétalliques; cette métamorphose s'opère même
efois par l'eau, à la longue, comme, par exemple, dans le
nate de plomb, qui donne alors un sel surbasique. Les sels
alis attirent peu à peu l'acide carbonique, et donnent du
ate et du chélidonate bimétallique.

sels unimétalliques se forment, comme nous l'avons déjà
and on ajoute un acide minéral étendu à la solution con-
d'un sel bimétallique. Si l'on ajoute à la solution d'un sel
llique environ un tiers de son poids d'acide chélidonique,
ɔorte à l'ébullition et qu'on laisse refroidir, il cristallise éga-
un sel unimétallique, et l'acide ajouté en excès reste en
n.

on ajoute un grand excès d'acide minéral à un sel bimétal-
ou si l'on dissout celui-ci à l'ébullition, il cristallise une com-
ɔn de l'acide chélidonique avec le sel unibasique.

M. Lerch n'a pas pu obtenir de sel unibasique avec l'argent, ni avec le plomb ; le nitrate d'argent ou de plomb précipite de l'acide chélidonique un sel bimétallique.

Les sels unimétalliques ne sont pas stables; par des cristallisations répétées, ils se convertissent en sels bimétalliques. Ils présentent une réaction acide.

Chélidonates d'ammoniaque. — α. *Sel biammonique*, $C^{14}H^{2}(NH^{4})^{2}O^{12} + 4$ aq. On l'obtient en décomposant le sel bicalcique par le carbonate d'ammoniaque, à la température de l'ébullition. On peut sans inconvénient employer un léger excès de carbonate d'ammoniaque, sans qu'il se forme de sel triammonique. Le chélidonate biammonique se dépose dans la solution concentrée sous la forme d'aiguilles prismatiques, soyeuses et d'un blanc éclatant. Il renferme 14,23 p. c. d'eau, qui s'en vont à 100°.

A une température plus élevée, le sel dégage de l'ammoniaque.

Chauffé au delà de 160°, il fond, brunit et dégage du carbonate d'ammoniaque, tandis que le résidu renferme un acide particulier.

Il devient acide par des cristallisations réitérées.

β. *Sel triammonique.* On n'a pas réussi à l'obtenir.

Chélidonates de potasse. — α. *Sel bipotassique.* On l'obtient en décomposant le sel calcaire bimétallique par du carbonate de potasse.

β. *Sel tripotassique.* Additionnée de potasse caustique, la dissolution concentrée du chélidonate bipotassique devient jaune et se prend en cristaux jaunes de sel tripotassique. Ce sel, à l'état de pureté, n'a point de réaction alcaline, mais il se carbonate à l'air et se convertit alors en sel bipotassique incolore.

Bouilli avec un excès de potasse caustique, il donne de l'oxalate.

Chélidonates de soude. — α. *Sel unisodique*, $C^{14}H^{3}NaO^{12} + 4$ aq. Il s'obtient sous la forme de fines aiguilles lorsqu'on traite par l'acide chélidonique le chélidonate bisodique.

Lorsqu'on traite le sel bisodique par l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient de fines aiguilles ou des paillettes d'un sel qui paraît renfermer $C^{14}H^{3}NaO^{12}$, $C^{14}H^{4}O^{12} + 6$ aq.

β. *Sel bisodique*, $C^{14}H^{2}Na^{2}O^{12} + 8$ aq. On prépare aisément ce sel en décomposant le sel bicalcique par le carbonate de soude; il faut éviter l'emploi d'un grand excès de carbonate et opérer sur des liqueurs étendues, autrement il se forme un sel trisodique ou

sel trimétallique à deux métaux. La couleur jaune du liquide use immédiatement cette formation.

Le chélidonate bisodique est fort soluble à froid et à chaud, et tient difficilement sous forme régulière. Évaporée doucement air, sa solution ne donne des cristaux que par l'effet d'une efflo-rence sur les parois de la capsule. Les cristaux constituent des illes prismatiques qui s'effleurissent lentement à l'air. Ils ren-nent 21,16 pour 100 d'eau de cristallisation, dont 15,5 pour s'échappent à 100°, et le reste entre 150° et 160°.

Chélidonates de baryte. — α. *Sel suracide*, $C^{14}H^{3}BaO^{12}$, $C^{14}H^{4}O^{12}$ + 8 aq. On le produit en dissolvant le sel tribarytique dans l'acide trihydrique bouillant.

b. *Sel bibarytique*, $C^{14}H^{2}Ba^{2}O^{12}$ + 2 aq. à (100°). On l'obtient décomposant par un sel de baryte soluble le sel calcaire cor-pondant, ou bien en neutralisant l'acide chélidonique par la yte caustique ou carbonatée. Il est cristallin et incolore, fort soluble dans l'eau.

. *Sel tribarytique*, $C^{14}HBa^{3}O^{12}$ + 6 aq. On peut l'obtenir en omposant à chaud la solution du sel bicalcique par l'ammo-que, et précipitant le liquide par le chlorure de baryum. C'est poudre d'un jaune citronné, peu soluble dans l'eau, insoluble s l'alcool.

Chélidonates de strontiane. — Lorsqu'on dissout à chaud le car-ate de strontiane dans l'acide chélidonique, il cristallise, par refroidissement, de fines aiguilles.

Chélidonates de chaux. — α. *Sel suracide*, $C^{14}H^{3}CaO^{12}$, $C^{14}H^{4}O^{12}$ + 8 aq. Aiguilles qui se produisent lorsqu'on traite le sel bicalcique l'acide chlorhydrique.

. *Sel bicalcique*, $C^{14}H^{2}Ca^{2}O^{12}$ + 6 aq. (à 100°). Ce sel se ren-tre tout formé dans la grande chélidoine. En parlant de l'ex-tion de l'acide chélidonique, nous avons déjà dit comment on tient.

l cristallise en aiguilles prismatiques et soyeuses; il est peu so-e dans l'eau froide, mais l'eau bouillante le dissout aisément. st insoluble dans l'alcool absolu. Sa solution n'agit pas sur le nesol. Il ne s'effleurit pas à l'air, ni à 100°, et ne perd son de cristallisation qu'à 150°.

Sel tricalcique, $C^{14}HCa^{3}O^{12}$ + 6 aq. (à 100°). On le prépare isant bouillir le sel précédent avec de l'ammoniaque, ou en

décomposant le chélidonate de soude, additionné d'ammoniaque, par le chlorure de calcium. C'est une poudre jaune et amorphe, très-peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Chélidonate de magnésie. — Lorsqu'on neutralise à chaud une solution d'acide chélidonique par du carbonate de magnésie, on obtient, par le refroidissement, des aiguilles qui s'effleurissent à l'air sec.

Chélidonate de zinc. — Il s'obtient à l'état cristallisé, lorsqu'on sature l'acide chélidonique par de l'oxyde de zinc; le sel a une réaction acide.

Chélidonate de cuivre. — Un mélange de sulfate de cuivre et de chélidonate alcalin donne, par l'évaporation, des prismes verts peu solubles dans l'eau.

Chélidonates de fer. — L'acide chélidonique dissout le fer avec dégagement d'hydrogène; le sel ferreux ainsi formé s'oxyde davantage par l'évaporation, en donnant des flocons d'un jaune sale.

Le chélidonate bisodique donne par le perchlorure de fer un précipité jaune sale rougeâtre, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et dans un excès de perchlorure. Ce précipité donne par la calcination 32,69 pour 100 de peroxyde. Si l'on précipite un chélidonate alcalin par un grand excès de perchlorure de fer, la plus grande partie du chélidonate de fer reste en dissolution; le liquide se fonce peu à peu par le repos, et finit par devenir d'un brun noir. Cette teinte disparaît tout a fait à la longue, et la solution redevient incolore. Il est probable que, dans cette réaction, le persel éprouve une réduction.

Chélidonates de plomb. — α. *Sel biplombique*, $C^{14}H^{2}Pb^{2}O^{12} + 2$ aq. Il s'obtient par le chélidonate bicalcique et le nitrate de plomb. Si l'on mélange les deux liquides à l'état étendu, il se produit des paillettes brillantes, ou bien de fines aiguilles qui se déposent promptement.

Ce sel est peu soluble dans l'eau, fort peu soluble aussi dans l'acide nitrique très-étendu; mais il se dissout aisément dans d'autres sels de plomb, ainsi que dans l'acide nitrique concentré. Il ne perd son eau de cristallisation qu'à une température supérieure à 100°.

β. *Sel triplombique*, $C^{14}HPb^{3}O^{12}$. Traité par l'ammoniaque, le chélidonate biplombique donne le sel triplombique. Celui-ci s'obtient aussi par le mélange du sel bicalcique avec du sous-acétate de plomb. C'est un précipité jaune ou blanc jaunâtre et

phe, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans les autres de plomb. Préparé à l'ébullition, il est anhydre.

Sous-sel, $C^{14}HPb^3O^{12}$, 3 PbO. Il se produit lorsqu'on préci- à l'ébullition par du sous-acétate de plomb le chélidonate ique, additionné d'ammoniaque.

élidonates d'argent[1]. — α. *Sel biargentique*, $C^{14}H^2Ag^2O^{12}$. L'a- chélidonique dissout aisément l'oxyde d'argent, en produisant el bimétallique. On obtient ce dernier plus commodément, en mposant par le nitrate d'argent un chélidonate alcalin. Il cris- e en longues aiguilles soyeuses et incolores, semblables à l'a- e d'argent. Il est soluble dans l'eau, l'ammoniaque et l'acide que; ce dernier le décompose à l'ébullition; il ne se dissout ans l'alcool. Il ne noircit pas à la température ordinaire et altère pas à 100°; ce n'est qu'à 140 ou 150° qu'il se décom- avec une légère explosion.

mposition du chélidonate biargentique :

	Lerch.			$C^{14}H^2Ag^2O^{12}$.
Carbone.	20,34	20,45	20,69	21,1
Hydrogène. . . .	0,81	0,75	0,78	0,5
Oxyde d'argent.	56,87	57,12	57,00	58,2
Oxygène.	»	»	»	20,2
				100,0

Sel triargentique, $C^{14}HAg^3O^{12}$. Il s'obtient en précipitant par trate d'argent, soit le sel tricalcique, soit le sel bicalcique ad- nné d'ammoniaque. Il constitue un précipité jaune qui s'altère ptement.

sel a donné à l'analyse :

	Lerch.		$C^{14}HAg^3O^{12}$.
Oxyde d'argent. . .	68,08	68,95	68,9

Sel d'argent et de chaux, $C^{14}HCaAg^2O^{12} + 2$ aq. On l'obtient la forme d'un précipité jaune clair, en mélangeant une solu- concentrée de nitrate d'argent avec une solution également ntrée de chélidonate bicalcique, additionnée d'ammoniaque. onné à l'analyse :

	Lerch.	Calcul.
Carbone. . . .	19,47	19,3
Hydrogène. . .	0,76	0,7
Oxyde d'argent.	54,04	53,3

[1] Lerch admet dans les sels d'argent 1 atome d'eau

ACIDE EUGÉNIQUE.

Syn. : Essence de girofle oxygénée.

Composition : $C^{20}H^{12}O^{4}$(?).

§ 1998. L'huile essentielle qu'on extrait des clous de girofle, du piment de la Jamaïque par la distillation avec de l'eau, est un mélange de deux principes (Ettling) : l'un présente la composition de l'essence de térébenthine, et rentre par conséquent dans la classe des camphènes (§ 1893); l'autre est oxygéné, et constitue l'acide eugénique[1]. L'huile rectifiée est incolore, et ne se solidifie pas à — 18°; sa densité varie de 1,055 à 1,060.

Pour extraire l'acide eugénique, on mélange l'essence brute avec une dissolution de potasse ou de soude caustique; il se produit alors une masse cristalline et butyreuse, qu'on soumet à la distillation, après l'avoir étendue d'eau. De cette manière, l'huile indifférente vient se condenser dans le récipient et nager à la surface de l'eau; le résidu se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline d'eugénate de potasse, dont on sépare l'acide eugénique à l'aide d'un acide minéral.

Purifié par la distillation, l'acide eugénique se présente sous la forme d'un liquide incolore et oléagineux; sa densité est de 1,079. Il rougit le tournesol, possède une saveur épicée, brûlante, et une forte odeur de girofle. Le contact de l'air l'altère promptement et le résinifie : aussi faut-il le rectifier dans un courant d'acide carbonique. Son point d'ébullition est à 243° (Ettling; à 154°(?), Dumas). La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 6,4 (Dumas).

Il a donné à l'analyse :

	Dumas[2].			Ettling.	Boeckmann.	$C^{20}H^{12}O^{4}$.
Carbone. . . .	68,95	68,96	69,11	71,63	71,7	73,17
Hydrogène. . .	7,88	7,23	7,1	7,44	7,4	7,32
Oxygène. . . .	»	»	»	»	»	19,51
						100,00

[1] BONASTRE (1827), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXXV, 274. — DUMAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIII, 164. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, IX, 65; XXVII, 151. — ETTLING, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, IX, 68. — BOECKMANN, *ibid.*, XXVII, 155.

L'eau distillée de girofle dépose quelquefois des paillettes nacrées d'*eugénine*, sans saveur, d'une légère odeur de girofle, fort solubles dans l'alcool et l'éther; l'acide nitrique leur communique une couleur rouge de sang.

[2] M. Dumas a trouvé dans cette substance : carbone, 71,2; hydrogène, 7,64. Elle est probablement isomère de l'acide eugénique.

[3] M. Dumas admet pour l'acide eugénique les rapports $C^{10}H^{6}O^{2}$; M. Ettling, $C^{20}H^{12}O^{4}$.

L'acide eugénique donne des sels cristallisables avec la potasse, soude, l'ammoniaque et la baryte.

Les autres réactions de l'acide eugénique pur ne sont pas con-s. L'huile de girofle brute absorbe beaucoup de chlore, en se rant et en se transformant en une masse résineuse. L'acide sul-que la colore en rouge, et la résinifie aussi en partie. L'acide que concentré l'attaque vivement, même à froid, en produi-de l'acide oxalique et une matière résineuse.

e *sel d'ammoniaque* paraît renfermer $C^{20}H^{11}(NH^4)O^4$. En effet, nt M. Dumas, l'acide eugénique sec absorbe 9,85 p. c. (calcul,) de gaz ammoniac sec, s'épaissit et se convertit en une tance cristalline. Cette combinaison se liquéfie peu à peu à .

ammoniaque liquide donne également des cristaux, qui s'y ent à l'état gras.

e *sel de potasse* se présente sous la forme de cristaux nacrés, et tient directement avec l'acide eugénique et la potasse caus-e; il a une saveur à la fois alcaline et âcre comme celle de l'a-; il se dissout dans l'alcool, et s'y dépose de nouveau, par l'é-oration, à l'état cristallin; il se dissout également dans l'eau en ant en liberté une partie de l'acide eugénique (Dumas[1]).

e *sel de soude* s'obtient en fibres soyeuses et mamelonnées.

Le *sel de baryte* paraît contenir $C^{20}H^{11}BaO^4$. On obtient aisément combinaison en faisant bouillir l'acide eugénique avec de l'eau aryte. Elle cristallise en aiguilles très-minces, aplaties, quel-fois entrelacées, d'un blanc nacré et brillant. On les purifie par ristallisation dans l'alcool. Le sel cristallisé dans l'alcool a donné I. Ettling 32 p. c. de baryte[2] (la formule que j'ai adoptée en ge 32,8 p. c.)

Le *sel de strontiane* ressemble au sel de baryte, et s'obtient avec u de strontiane.

Le *sel de chaux* s'obtient en petites plaques minces, comme mi-ées, d'une couleur jaunâtre

Le *sel de magnésie* est incristallisable et entièrement insoluble

Suivant M. Dumas, l'eugénate de potasse contient 12 p. c. de potasse ($C^{40}H^{24}O^{10}$,). Ne serait-ce pas un sel acide $C^{20}H^{11}KO^4$, $C^{20}H^{12}O^4$, ou simplement un sel im-avec un mélange d'acide eugénique?

M. Ettling mentionne un autre sel de baryte qu'on obtiendrait en traitant directement de eugénique par l'eau de baryte. Ce sel ne contiendrait qu'environ 17 p. c. de baryte.

dans l'eau. On l'obtient en traitant l'acide eugénique par de la magnésie calcinée.

Le *sel de plomb* est une masse jaunâtre et emplastique qu'on obtient en précipitant un eugénate soluble par du sous-acétate de plomb. Il renferme 62,61 p. c. d'oxyde de plomb (Ettling).

Les eugénates solubles précipitent le sulfate de *cuivre* en bleu céleste ou vert de gris. Ils colorent le sulfate *ferreux* en lilas, le sulfate *ferrique* d'abord en rouge, puis en violet et même en bleu.

Acide euxanthique.

Syn : acide purréique.

Composition : $C^{42}H^{16}O^{22} = C^{42}H^{17}O^{21}, HO$.

§ 1999. On trouve dans le commerce, sous le nom de *jaune indien* ou *purrée*, une matière jaune ou brunâtre, fort appréciée comme couleur, et qui vient en Europe des Grandes-Indes. On suppose qu'elle est d'origine animale, et qu'elle constitue une espèce de bézoard ou concrétion intestinale; suivant un autre opinion, elle serait un dépôt formé dans l'urine de chameau, d'éléphant ou de buffle.

Cette substance se compose en plus grande partie du sel magnésien d'un acide particulier, découvert presque en même temps par M. Erdmann et par M. Stenhouse[1].

Lorsqu'on épuise le jaune indien avec de l'eau bouillante, la combinaison magnésienne reste à l'état d'une matière jaune insoluble; l'eau extrait une matière brune que l'acide chlorhydrique précipite sous forme poisseuse, en développant une odeur d'excréments très-fétide; la solution chlorhydrique donne alors, par l'évaporation, des cristaux de chlorure de potassium; elle renferme aussi un peu de magnésie. En opérant sur un autre échantillon de jaune indien, M. Erdmann a pu en extraire, par l'eau bouillante, une grande quantité de benzoate de potasse; cette fois il n'y avait pas de matière poisseuse. Une certaine portion d'acide euxanthique est aussi extraite par l'eau, et se dépose à l'état impur en même temps que l'acide benzoïque, quand on concentre la solution aqueuse additionnée d'acide chlorhydrique.

[1] Stenhouse, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LI, 423. — Erdmann, *Journ. f. prakt. Chem.*, XXXIII, 190; XXXVII, 385. En extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LI, 364; LX, 238.

Si l'on traite par l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, le jaune indien, ainsi dépouillé des matières étrangères, il s'y dissout entièrement, et donne, par le refroidissement, des aiguilles d'acide euxanthique, jaune pâle, et groupés en flocons ou en étoiles; l'eau-mère retient du chlorure de magnésium. L'acide purifié est fort peu soluble dans l'eau froide; il s'y dissout mieux à l'ébullition; mais il se dissout surtout fort bien dans l'alcool bouillant, qui le dépose en cristaux plus gros que ceux qu'on obtient avec une solution aqueuse.

Desséché l'acide euxanthique a donné à l'analyse les résultats suivants[1] :

	Stenhouse.		Erdmann.		Laurent.	$C^{42}H^{18}O^{22}$.
Carbone. . . .	55,00	55,20	56,27	56,43	56,37	56,5
Hydrogène. . .	4,42	4,45	3,99	4,06	4,07	4,0
Oxygène. . . .	»	»	»	»	»	39,5
						100,0

L'acide cristallisé dans l'alcool aqueux renferme 2 atomes (analyse 4,35 p. c.; calcul, 3,9 p. c.), et l'acide précipité du sel d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, 6 atomes d'eau de cristallisation (analyse, 10,97-11 p. c.; calcul, 10,8 p. c.). Cette eau de cristallisation se dégage à 130°.

Chauffé avec précaution dans un petit tube, l'acide euxanthique commence à fondre en donnant un sublimé jaune d'euxanthone :

$$\underset{\text{Ac. euxanthiq.}}{C^{42}H^{18}O^{22}} = \underset{\text{Euxanthone.}}{C^{40}H^{12}O^{12}} + C^2O^4 + 6\ HO.$$

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide euxanthique en grande quantité, en se colorant en jaune, mais sans dégager de gaz; au bout de quelque temps la masse se prend en une bouillie d'euxanthone. Le liquide étendu d'eau dépose l'euxanthone; la solution filtrée, saturée par du carbonate de baryte, donne un sel soluble. (Voy. § 2005, *Dérivés sulfuriques de l'acide euxanthique.*)

Lorsqu'on fait passer du gaz chlorhydrique au sein d'une solution d'acide euxanthique dans l'alcool absolu, la liqueur étant maintenue chaude, il se précipite au bout de quelque temps des flocons cristallins d'euxanthone.

Le chlore et le brome agissent sur l'acide euxanthique, en donnant des acides dérivés par substitution.

A froid, l'acide nitrique convertit l'acide euxanthique en acide

[1] Voy. pour la formule de l'acide euxanthique : GERHARDT, *Compt. rend. des trav. de Chimie*, 1846, p. 245. — LAURENT, *ibid.*, 1849, p. 377.

nitreuxanthique (§ 2003); à chaud, on obtient un autre : nitré, ainsi que de l'acide oxalique. Le dernier produit de l'a de l'acide nitrique sur l'acide euxanthique consiste en acide o crique.

§ 2000. Les *euxanthates* neutres renferment

$$C^{42}H^{17}MO^{22} = C^{42}H^{17}O^{21}, MO.$$

La potasse, la soude et l'ammoniaque dissolvent aisément cide euxanthique en se colorant en jaune; mais il est fort dif d'obtenir, par la concentration, des combinaisons cristalli On se les procure aisément en opérant avec du bicarbonat potasse ou d'ammoniaque à une douce chaleur : l'acide se di alors avec effervescence et à mesure que la température du liq s'abaisse, celui-ci se remplit de paillettes d'euxanthate, fort bles dans l'eau pure, mais insolubles dans les solutions concen des carbonates alcalins.

Le *sel d'ammoniaque*, $C^{42}H^{17}(NH^4)O^{22}$, cristallise en petit guilles aplaties, très-brillantes, d'un jaune pâle, insolubles l'alcool. Abandonné sous une cloche, en présence de l'acide furique, le sel a donné à l'analyse :

	Erdmann.		Calcul.
Carbone. . .	52,2	52,4	54,4
Hydrogène. .	4,7	4,7	4,5

La solution de l'euxanthate d'ammoniaque donne, avec la part des solutions métalliques, des précipités jaunes, insol dans les solutions salines où ils prennent naissance, mais pl moins solubles dans l'eau pure.

Le *sel de potasse*, $C^{42}H^{17}KO^{22}$, forme des paillettes jaune qu'on obtient en dissolvant l'acide euxanthique à une douce leur dans une solution de bicarbonate de potasse. Il renferm

	Erdmann.	Calcul.
Carbone. . .	49,81	52,0
Hydrogène. .	3,71	3,5
Potasse. . . .	9,63	9,6

Lorsqu'on dissout à chaud l'acide euxanthique dans de la tasse concentrée, et qu'on ajoute ensuite de l'acide chlorhyd à la liqueur, l'acide euxanthique se précipite sous la forme masse semi-fluide qui ne se concrète qu'à la longue ou par l vages. Ce passage de l'acide euxanthique à l'état amorphe ne

: pas si on le précipite après l'avoir dissous à chaud dans la
se faible, ou à froid dans la potasse concentrée.

: *sel de baryte* et le *sel de chaux* sont des précipités jaunâtres
élatineux qui se redissolvent par l'ébullition, et se précipi-
de nouveau, par le refroidissement, à l'état gélatineux.

: *sel de magnésie* neutre paraît être soluble dans l'eau, car l'eu-
hate d'ammoniaque ne précipite pas les sels magnésiens neu-
Mais, si l'on mélange une solution de sulfate de magnésie avec
de sel ammoniac pour qu'elle ne soit plus troublée par l'am-
aque caustique, et qu'on ajoute alors ce mélange à une solu-
l'euxanthate d'ammoniaque, additionnée de quelques gouttes
moniaque libre, le liquide se trouble par la concentration;
ôt après il se produit une gelée jaune rougeâtre, et celle-ci
par devenir tout à fait cristalline, de manière à perdre sa con-
ce gélatineuse et à se convertir en petites aiguilles plates et
tes qui se déposent sous la forme d'une poudre cristalline. Ce
it est un *sous-sel de magnésie*, contenant de 9,20 à 9,75 p.
magnésie et 13,95 p. c. d'eau, qu'il perd à 150°. (Le jaune
n purifié contient bien plus de magnésie; M. Erdmann a
é, dans un échantillon, 46 p. c. de cette base; mais une
e s'y trouvait à l'état carbonaté.)

: *sel de zinc* et le *sel de nickel* sont des précipités jaune-citrin.

: *sel de cuivre* est un précipité jaune, extrêmement gélatineux,
ble dans le sulfate de cuivre, mais assez soluble dans l'eau
.

: *sel de ferrosum* est un précipité blanc, qui noircit peu à peu.

: *sel de ferricum* est un précipité vert noirâtre.

: *sel de manganèse* est un précipité jaune-citrin.

: *sel de plomb* est un précipité jaune plus ou moins floccon-
, suivant la concentration du liquide, et peu soluble dans l'eau.

: *sel d'argent* est un précipité jaunâtre et gélatineux, qui se
ut dans l'eau froide par les lavages, et brunit au contact de
mière.

: bichlorure de *mercure* ne précipite pas immédiatement
anthate d'ammoniaque; ce n'est qu'au bout d'un certain temps
le mélange dépose un léger précipité jaunâtre.

Dérivés chlorés et bromés de l'acide euxanthique.

§ 2001. *Acide bichloreuxanthique*[1], $C^{42}H^{16}Cl^{2}O^{22}$. — Lorsq fait passer du chlore dans de l'acide euxanthique délayé dans l cet acide change bientôt d'aspect, devient d'un jaune plus f et prend une consistance floconneuse. Quand l'acide a perdu aspect cristallin, on arrête l'opération, et l'on sépare le prod l'aide du filtre.

L'acide bichloreuxanthique s'obtient en paillettes dorées p cristallisation dans l'alcool. (Il ne faudrait pas pousser tro l'action du chlore, car ce gaz transformerait le produit chlor même en une poudre amorphe.) Il est insoluble dans l'eau; cool bouillant le dissout aisément.

Il a donné à l'analyse :

	Erdmann.	Calcul.
Carbone. . . .	48,6	48,8
Hydrogène. . .	3,1	3,1
Chlore. . . .	14,4	14,0

L'acide bichloreuxanthique se dissout dans l'ammoniaque tique avec une couleur jaune ; la solution, additionnée de c nate d'ammoniaque, produit une gelée opaque qui devient talline au bout de quelques jours. Le carbonate de soude, l bonate de potasse, la potasse caustique et tous les sels métall donnent avec lui des précipités gélatineux.

Il se comporte comme l'acide euxanthique avec l'acide s rique concentré : il s'y dissout, et, quand on étend d'eau la solu il se précipite un composé pulvérulent qui paraît correspon l'euxanthone. La solution filtrée ne renferme pas d'acide chl drique; mais, quand on la sature par la baryte, on obtient un fosel chloré.

§ 2002. *Acide bibromeuxanthique*[2], $C^{42}H^{16}Br^{2}O^{22}$. — Lors agite avec un excès de brome l'acide euxanthique en suspe dans l'eau, on obtient une poudre jaune qu'on lave à l'eau l'alcool froid, et qu'on fait ensuite cristalliser dans l'alcool b lant. La plus grande partie de l'acide bibromeuxanthique se dé alors, par le refroidissement, à l'état d'aiguilles microscopiq

[1] Erdmann (1846), *loc. cit.*
[2] Erdmann (1846), loc. cit.

une doré; une partie de cet acide reste en dissolution dans l, et se dépose, par l'évaporation de la liqueur, à l'état he.

cide bibromeuxanthique est presque insoluble dans l'eau et l'alcool froid; l'alcool bouillant ne le dissout qu'en petite té. Il se présente sous deux modifications : à l'état cristallisé état amorphe. La modification amorphe est beaucoup plus e dans l'alcool que la modification cristallisée. Les deux mo-ions se comportent d'ailleurs de la même manière avec les s.

nalyse de ces deux modifications a donné les nombres sui-:

	Erdmann[1].				Calcul.
	a	*a*	*a*	*b*	
Carbone. . .	40,51	40,60	40,56	40,82	41,7
Hydrogène. .	2,57	2,50	2,65	2,66	2,6
Brome. . . .	28,70	27,80	28,36	27,48	26,5

cide bibromeuxanthique se dissout aisément dans l'ammo-e; la solution étant additionnée de carbonate d'ammoniaque, end immédiatement en une gelée qui devient cristalline au le quelque temps.

sels de potasse et le *sel de soude* sont également gélatineux. *sels de baryte, de magnésie, de cuivre* et *de plomb* sont des ités gélatineux, de couleur jaune.

Dérivés nitriques de l'acide euxanthique.

003. *Acide nitreuxanthique*[2], $C^{12}H^{7}(NO^{4})O^{2}$. — C'est le er produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide euxan-. On l'obtient en délayant celui-ci dans de l'acide nitrique de 1,31 densité; la transformation se fait dans l'espace de ures sans qu'il se dégage du gaz, et l'on obtient une masse e et cristalline qu'on purifie par la cristallisation dans l'al-ouillant.

cide nitreuxanthique constitue une poudre cristalline, d'un

odification cristallisée; *b* modification amorphe.
MANN (1846), *loc. cit.*

jaune paille, très-peu soluble dans l'eau, un peu plus solu l'alcool. Séché à 120°, il a donné à l'analyse :

	Erdmann.	Calcul.
Carbone. . .	50,75	51,3
Hydrogène. .	3,36	3,4
Azote.	3,23	2,9
Oxygène. . .	»	42,4
		100,0

L'acide nitreuxanthique se dissout dans les alcalis a couleur jaune.

Les *nitreuxanthates* brûlent avec une légère explosion.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient sous la forme d'une gelée refroidissement d'une solution de l'acide nitreuxanthiq de l'ammoniaque chaude et concentrée ; cette gelée se c par l'agitation, et devient peu à peu cristalline.

Le *sel de potasse* ressemble au sel d'ammoniaque.

La solution du sel d'ammoniaque donne avec l'acétate d un précipité jaune-citrin, peu soluble dans l'eau; avec le de cuivre, le nitrate de nickel, le chlorure de baryum et rure de calcium, des précipités jaunes et gélatineux, qui s solvent par les lavages ; avec le nitrate d'argent, une gelée qui se redissout également par les lavages; avec le sulfate un précipité brun-rouge, et avec le sulfate ferrique un p brun clair.

Le *sel de plomb* se dessèche en poudre rougeâtre. Il pa fermer, à 120°, $C^{42}H^{16}Pb(NO^4)O^{22}$, PbO, HO; du moins, il a l'analyse :

	Erdmann.	Calcul.
Carbonate. . . .	34,8	35,2
Hydrogène. . . .	2,1	2,3
Oxyde de plomb.	32,1	31,3

§ 2004. Lorsqu'on chauffe l'acide euxanthique avec d nitrique, on obtient une liqueur jaune-rougeâtre foncée, e certaine température, il s'effectue une attaque très-violen dégagement de vapeurs rutilantes. Après le refroidisseme liqueur, il se dépose des grains jaunes cristallins auxquels mann donne le nom d'*acide coccinonique*. Cet acide a priété de donner, avec les alcalis, des sels écarlates. On tro lement de l'acide oxalique dans les eaux-mères.

La composition de l'acide coccinonique n'est pas enc

blie, cette matière ne s'obtenant pas aisément à l'état de pu-té. Trois échantillons de différentes préparations ont donné à nalyse :

	Erdmann.		
Carbone. . .	44,46	40,22	38,60
Hydrogène. .	2,07	1,22	1,09
Azote.	9,07	»	»
Oxygène. . .	»	»	»

Le *sel d'ammoniaque* de l'acide coccinonique est soluble dans un ès de carbonate d'ammoniaque.

Le *sel de potasse* est peu soluble dans l'eau et insoluble dans un ès de carbonate de potasse. Il contient 19,49 p. c. de potasse.

Par l'action prolongée de l'acide nitrique bouillant sur l'acide anthique, il se produit de l'acide oxypicrique (§ 1401).

Dérivés sulfuriques de l'acide euxanthique.

2005. Lorsqu'on dissout l'acide euxanthique à froid dans l'a-sulfurique concentré, et qu'on étend d'eau la liqueur, il se pré-e de l'euxanthone, tandis qu'il reste en dissolution une com-ison particulière, à laquelle M. Erdmann donne le nom d'*acide thionique*. Si l'on sature la liqueur acide par du carbonate de yte, et qu'on enlève par le filtre le dépôt de sulfate, on obtient solution neutre qui précipite, par l'évaporation ou par le re-à l'air, une poudre brune, contenant de la baryte; la liqueur ient acide à mesure que ce précipité se forme. Si l'on évapore liqueur avec précaution et à l'abri du contact de l'air, on ob-t un résidu gommeux acide, en partie altéré, jaune brunâtre, laissant par la combustion une quantité de sulfate correspondant 1,43 p. c. de baryte.

Ce sel de baryte donne, par le sous-acétate de plomb, un pré-té jaune contenant 61,6 à 62,4 d'oxyde de plomb. Celui-ci, t décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide hama-onique sous la forme d'une masse sirupeuse et incristallisable; olution de ce corps se décompose par l'ébullition, en mettant de ide sulfurique en liberté.

La composition de l'acide homathionique[1] n'est pas encore bien blie.

[1] M. Erdmann la représente par les rapports $C^{28}H^{14}O^{14}$, S^2O^6.

Euxanthone, produit du dédoublement de l'acide euxanthique.

§ 2006. *Euxanthone* ou purrénone[1], $C^{40}H^{12}O^{12}$. — Lorsqu'on chauffe l'acide euxanthique à 160° ou 180°, il commence à fondre, brunit légèrement, mais sans se charbonner, émet des vapeurs d'eau et du gaz carbonique, et donne un sublimé jaune d'euxanthone. La transformation est complète peu de minutes après la fusion de l'acide, et l'on n'a pas besoin de faire subir à l'acide la distillation sèche. On traite le produit avec de l'ammoniaque faible qui s'empare de l'acide qui n'aurait pas été transformé, et laisse l'euxanthone sous la forme d'une poudre jaune. On fait cristalliser celle-ci dans l'alcool.

La formation de l'euxanthone se représente par l'équation suivante :

$$C^{42}H^{18}O^{22} = C^{40}H^{12}O^{12} + C^{2}O^{4} + 6\,HO.$$

Ac. euxanthiq. Euxanthone.

L'euxanthone se produit aussi quand on chauffe, dans une petite capsule, de l'euxanthate de plomb ou de baryte.

Enfin on l'a aussi obtenue par l'action du gaz chlorhydrique sur une solution d'acide euxanthique dans l'alcool absolu, et par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide euxanthique. Il suffit de dissoudre l'acide euxanthique dans l'acide sulfurique concentré, et d'ajouter de l'eau à la liqueur, pour avoir un précipité d'euxanthone.

L'euxanthone peut être sublimée entièrement sous la forme d'aiguilles jaunes, si on la chauffe avec précaution ; il arrive cependant presque toujours qu'une petite partie se décompose par la chaleur. Elle est peu soluble dans l'eau, l'alcool froid et l'éther ; l'alcool bouillant la dissout aisément et la dépose, par le refroidissement, suivant la concentration de la liqueur, soit à l'état de poudre cristalline, soit à l'état d'aiguilles ou de lamelles.

[1] STENHOUSE, *loc cit.* — ERDMANN, *loc. cit.*

La volatilité de l'euxanthone semble indiquer que sa molécule renferme $C^{20}H^{6}O^{6}$, plutôt que le double de cette formule. Or la formule $C^{20}H^{6}O^{6}$ est également celle de l'alizarine (§ 1755) et de l'acide oxynaphtalique (§ 1736).

e a donné à l'analyse :

	Stenhouse.		Erdmann [1].					Laurent.	Calcul.
			a	*a*	*b*	*c*	*d*		
one. . .	67,95	68,20	68,01	68,23	68,54	68,51	68,9	68,73	68,96
ygène.	3,59	3,73	3,60	3,57	3,68	3,68	3,4	3,47	3,40
ène. .	»	»	»	»	»	»	»	»	27,64
									100,00

euxanthone se dissout dans l'ammoniaque concentrée avec couleur jaune, mais elle se précipite de nouveau par l'éva-ion de la liqueur. Elle se dissout également très-bien dans la ise.

solution alcoolique ne précipite pas les solutions d'acétate omb neutre, de chlorure de baryum, de chlorure de calcium ; elle donne avec le sous-acétate de plomb un précipite jaune et ieux.

2007. L'*euxanthone trichlorée*, $C^{40}H^{9}Cl^{3}O^{12}$, s'obtient en dis-nt l'acide bichloreuxanthique [2] dans l'acide sulfurique con-é, et en précipitant par l'eau. Elle se dépose dans l'alcool la forme de petits cristaux plumeux, de couleur jaune, ren-ant :

	Erdmann.	Calcul.
Carbone. . .	52,28	53,2
Hydrogène. .	2,14	2,0
Chlore. . . .	23,30	23,5
Oxygène. . .	»	21,3
		100,0

euxanthone *tribromée* s'obtient sous la forme d'une poudre : lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution de l'acide bibromeuxan-ie dans l'acide sulfurique concentré.

2008. *Dérivés nitriques de l'euxanthone.* — A froid, l'acide que ne paraît d'abord pas réagir sur l'euxanthone ; mais, au de quelque temps, il s'établit une réaction accompagnée dégagement de vapeurs rouges ; la liqueur dépose une poudre : et cristalline, à laquelle M. Erdmann donne le nom d'*acide ryrique*, pour rappeler la propriété qu'elle possède de donner, le carbonate d'ammoniaque, un sel rouge de sang.

ixanthone obtenue par sublimation ; *b* id. préparée par l'acide chlorhydrique et lution alcoolique d'acide euxanthique ; *c* id. préparée par l'acide sulfurique.
lyse *d* a été faite tout récemment par M. Erdmann, en ma présence.
se rend compte difficilement de la manière dont l'euxanthone trichlorée peut ré-e l'acide euxanthique bichoré.

L'acide porphyrique se dissout en petite quantité dans pure avec une couleur rouge; il est insoluble dans l'eau ch d'acide. A froid, il est insoluble dans l'alcool; il est plus so dans l'alcool bouillant qui le dépose, par le refroidissement, la forme de petits cristaux d'un jaune rougeâtre. Séché à 120 donné à l'analyse[1] :

	Erdmann.			$C^{20}H^{4}(NO^{4})^{2}O^{6}$.
Carbone. . .	43,81	43,56	43,51	45,4
Hydrogène. . .	1,44	1,44	1,49	1,5
Azote.	11,65	11,98	»	10,6
Oxygène. . .	»	»	»	42,5
				100,0

Par l'action prolongée de l'acide nitrique sur l'acide porp que, on obtient de l'acide oxypicrique et de l'acide oxalique.

Les *porphyrates* font explosion par la chaleur.

Le *sel d'ammoniaque neutre* possède une couleur rouge de il est très-peu soluble dans l'eau pure, insoluble dans le carb d'ammoniaque. Il renferme :

	Erdmann.		$C^{20}H^{3}(NH^{4})(NO^{4})^{2}O^{6}$
Carbone. .	40,79	40,73	42,7
Hydrogène. .	2,37	2,45	2,4
Azote. . . .	15,30	15,60	14,9

Chauffé à 130°, le sel d'ammoniaque neutre perd de l'a niaque, et devient d'un rouge clair, en se transformant *sel acide* (?); celui-ci cristallise plus aisément que le sel n et se dépose de sa solution dans l'eau bouillante à l'ét cristaux plumeux, d'un rouge clair. Ce sel acide a donné nalyse :

	Erdmann.	
Carbone. . . .	41,47	41,34
Hydrogène. . .	2,16	2,16

Le *sel de chaux* et le *sel de baryte* sont des précipités rouge lubles dans beaucoup d'eau.

Le *sel de cuivre* s'obtient sous la forme de flocons rouge qui deviennent cristallins par le repos, et se présentent alors croscope sous la forme d'octaèdres aigus.

[1] Si la formule que je propose pour l'acide porphyrique est exacte, ce corps se euxanthone nitrée, c'est à dire l'acide binitroxynaphtalique.

Le *sel de plomb* est un précipité rouge, soluble dans beaucoup eau.

Le *sel d'argent* est également un précipité rouge qu'on obtient le sel d'ammoniaque neutre et le nitrate d'argent. Avec le sel ammoniaque acide, on obtient des paillettes d'un bronze clair, tenant 23,9 p. c. d'oxyde d'argent.

§ 2009. Un produit d'une action plus avancée de l'acide nitrique illant sur l'euxanthone a reçu de M. Erdmann le nom d'*acide porphyrique*. En même temps que cet acide, on obtient aussi l'acide oxypicrique.

L'acide oxyporphyrique se dépose sous la forme de cristaux roscopiques de couleur jaune. Il se distingue de l'acide porique en ce qu'il forme avec l'ammoniaque un sel fort soluble un excès de carbonate d'ammoniaque.

Il a donné à l'analyse :

	Erdmann.		
Carbone. . .	42,95	42,55	42,77
Hydrogène. .	1,34	1,44	1,34
Azote.	11,80	»	12,10
Oxygène. . .	»	»	»

On remarque que ces nombres sont fort rapprochés de ceux que Erdmann a obtenus a l'analyse de l'acide porphyrique.

L'acide oxyporphyrique se transforme en acide oxypicrique et en de oxalique par l'action prolongée de l'acide nitrique.

Ses *sels* font explosion par la chaleur.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient en grains cristallins d'un rouge cé. Il précipite les solutions des terres et des autres oxydes méliques.

Acide gaïacique.

§ 2010. Cet acide est contenu, suivant M. Thierry[1], dans la résine de gaïac.

On dissout la résine dans l'alcool, et l'on distille la solution jusqu'à ce qu'elle soit réduite au tiers de son volume. On décante ensuite liqueur restante pour la séparer de la résine qui s'est déposée. On ture la liqueur acide par de l'eau de baryte, on filtre, on con-

[1] Thierry, *Journ. d. Pharm.*, XXVII, 381.

centre par l'évaporation, on précipite la baryte par la quantité d'acide sulfurique nécessaire, on jette le précipité sur un filtre, et l'on évapore la liqueur claire jusqu'à consistance de sirop. En reprenant le sirop par l'éther, l'acide gaïacique se dissout, et cristallise par l'évaporation en mamelons qu'on purifie par la sublimation à une douce chaleur.

On l'obtient ainsi sous forme de belles aiguilles. Il a le même aspect que l'acide benzoïque et l'acide cinnamique, mais il en diffère essentiellement en ce qu'il est très-soluble dans l'eau. Il est fort soluble aussi dans l'alcool et l'éther.

Suivant M. Deville [1], sa composition est représentée par la formule $C^{12}H^8O^6$.

Cet acide peut perdre les éléments de l'acide carbonique et se transformer en une huile particulière (*gaïacène*, § 914), la même qu'on obtient dans la distillation sèche de la résine de gaïac :

$$\underset{\text{Ac. gaïacique.}}{C^{12}H^8O^6} = C^2O^4 + \underset{\text{Gaïacène.}}{C^{10}H^8O^2}.$$

Appendice. Résine de gaïac.

§ 2011. La résine de gaïac [2] découle spontanément ou par incisions du *Guajacum officinale*, L., arbre très-élevé de la famille des rutacées, qui croît dans les Antilles. On la prépare aussi en soumettant le bois qui la renferme à l'action de la chaleur, de manière à la liquéfier et à la faire couler hors des parties ligneuses. On peut également l'extraire du bois de gaïac au moyen de l'alcool.

Elle se présente dans le commerce en masses assez considérables, d'un brun verdâtre, friables et brillantes dans leur cassure. Sa saveur, d'abord peu sensible, devient bientôt âcre, et produit un sentiment de chaleur brûlante dans le gosier. Elle a une très-légère odeur de benjoin que la pulvérisation ou la chaleur aug-

[1] Deville, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XIII, 249.

[2] Brande, *Ann. de Chimie*, LXVIII, 140. — Planche, *Journ. de Pharm.*, VI, 16. — Unverdorben, *Neues Journ. d. Pharm.*, *v. Trommsdorff*, VIII, 1, 57. *Ann. de Poggend.*, VIII, 401; XVI, 369; XVII, 179. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XVI, 369. — Buchner, *Repert. f. d. Pharm.*, III, 281. — Pelletier, *Journ. de Pharm.*, XXVII, 386. — Wollaston, *Ann. der Physik v. Gilbert*, XXXIX, 294. — Schacht, *Archiv. d. Pharm.*, XXXV, 3. — Jahn, *ibid.*, XXXIII, 269. — Landerer, *Repert. d. f. Pharm.*, LII, 94.

ne beaucoup. Elle se ramollit sous la dent, quoique facile à ériser ; sa poussière excite la toux.

posée à l'air, elle en absorbe l'oxygène et verdit. Un papier it de teinture de gaïac devient vert quand on l'expose aux s violets du spectre, et reprend sa couleur jaune sous l'in-ce des rayons rouges, ou si on le chauffe jusqu'à un certain n (Wollaston).

alcool dissout les $^{9}/_{10}$ de la résine de gaïac ; l'éther la dissout i, mais en laissant un résidu plus considérable ; l'essence de benthine la dissout mieux à chaud qu'à froid. Les huiles grasses n dissolvent pas.

a solution alcoolique de la résine de gaïac est précipitée par n en blanc, par le chlore en bleu, par l'acide sulfurique en vert. a potasse et l'acide sulfurique concentré la dissolvent. L'acide ique fumant lui donne une couleur verte ; si l'on y ajoute en-e une certaine quantité d'eau, il se forme un précipité vert et queur devient bleue ; une plus grande quantité d'eau rend le cipité bleu et la dissolution brune. Si l'on abandonne un papier ibé de teinture de gaïac dans un bocal au fond duquel on rsé un peu d'acide nitrique fumant, la vapeur qui s'en exhale re le papier en bleu.

oici comment on peut isoler la matière bleue qui se produit l'oxydation de la résine de gaïac. On la fait fondre avec du bonate de potasse, on dissout dans l'eau le résinate ainsi ob-n, et on chauffe la liqueur presque à l'ébullition avec du per-orure de fer ou du bichlorure de mercure. Il se produit ainsi précipité d'où l'on extrait la résine bleue par l'alcool. Ce produit n se décolore au contact de l'acide sulfurique ou chlorhy-que, ainsi que par la fusion ; mais on peut restituer la couleur ne à la résine décolorée par la fusion, en la soumettant de iveau à l'action des corps oxydants.

La solution alcoolique de la résine de gaïac est en partie préci-ée par l'acétate neutre de plomb ; le sous-acétate de plomb la cipite d'une manière complète.

uivant Unverdorben, la résine de gaïac est formée de deux prin-es résineux, dont l'un est très-soluble dans l'ammoniaque euse, et dont l'autre forme avec cet alcali un composé gou-nneux qui ne se dissout que dans 6000 p. d'eau. Pelletier a pu oudre par l'ammoniaque les $^{9}/_{10}$ de la résine de gaïac.

La résine de gaïac est employée en médecine contre la syp les scrofules, quelques maladies de la peau, la goutte, les rh tismes chroniques.

§ 2012. *Produits pyrogénés de la résine de gaïac*[1]. — Lors chauffe la résine de gaïac, elle fond bientôt et se décomp 300° environ, en donnant à la distillation de l'eau et des pr huileux. A la fin la masse s'épaissit, se boursoufle et déga gaz, ainsi que des produits empyreumatiques (Sobrero).

Suivant M. Deville, on obtient trois substances définie la distillation du gaïac : 1° une huile légère $C^{10}H^8O^2$ que nous déjà décrite[2] sous le nom de gaïacène (§ 914); une sub cristallisable en paillettes nacrées et volatile sans décompo ($C^{14}H^8O^2$?); 3° une huile plus pesante que l'eau, $C^{14}H^8O^4$, e quelle M. Deville donne le nom d'*hydrure de gaïacyle* (*acide gaïacique* de M. Sobrero).

Pour isoler ce dernier corps, on lave à l'eau distillée l brute de la distillation du gaïac, et on la soumet à la rectifi par un feu modéré. L'huile légère passe alors la première, e drure de gaïacyle commence à distiller quand on renforce l On obtient cet hydrure à l'état incolore en le soumettant à un velle rectification dans un courant d'acide carbonique.

A l'état de pureté l'hydrure de gaïacyle est parfaitement lore et inaltérable à l'air; mais, en contact avec la potasse aq a l'air, il passe peu à peu par différentes nuances, depuis l

[1] DEVILLE, *Revue scientif.*, XV, 64. — DEVILLE et PELLETIER, *Ann. de Chi Phys.*, [3] XIII, 247. — SOBRERO, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLIII, 19. — Vo *ibid.*, LXXXIX, 345.

[2] Depuis l'impression de ce paragraphe, M. Vœlckel a publié deux analyses d légère, qu'il appelle *gaïol*, analyses qui ne s'accordent pas avec la formule de ville. Mais je présume que le chimiste allemand a opéré sur un produit incompl purifié d'hydrure de gaïacyle; il a obtenu :

	Expérience.		$C^{10}H^8O^2$.
Carbone. . .	69,87	69,95	71,43
Hydrogène. .	9,43	9,38	9,52
Oxygène. . .	»	»	19,05
			100,00

M. Vœlckel admet les rapports $C^9H^7O^2$, qui me paraissent inacceptables. L résine de gaïac n'ont donné qu'environ 50 grammes de gaïol.

Peu soluble dans l'eau, cette substance se dissout aisément dans l'alcool e Elle se colore à l'air, surtout à chaud. Agitée avec de la potasse caustique, elle lore d'abord, puis elle devient rougeâtre et finalement bleue, en se résinifiant pe

L'acide nitrique l'attaque vivement, en produisant une matière résineuse. L'a fuique la dissout, et paraît se combiner avec elle. Le chlore la transforme en u jaune pesante.

s pâle jusqu'au vert foncé, qui est la teinte définitive[1] (De-
). Il a une odeur très-faible, qui rappelle celle de la créosote;
veur est fort âcre. Sa densité est de 1,119 à 22°; à l'état de
r, elle a été trouvée égale à 4,49 (Deville; à 4,9, Sobrero).
t à environ 210°. Il est peu soluble dans l'eau, et se dissout
utes proportions dans l'alcool et l'éther. Il est aussi fort so-
dans l'acide acétique.

a donné à l'analyse :

	Sobrero.		Vœlckel.				$C^{14}H^8O^4$ (Deville)
Carbone. . .	68,92	68,63	68,84	68,88	69,06	69,17	67,74
Hydrogène. .	6,79	6,89	6,66	6,97	7.60	7,59	6,45
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	»	25,81
							100,00

brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Il ne se dissout
nsiblement dans le gaz ammoniaque, et ne décompose pas les
onates alcalins. Il se dissout aisément dans la potasse, et se
ine aussi avec d'autres bases, en produisant des composés
à l'air et à l'humidité, se transforment en un corps noir ana-
à celui que l'hydrure de salicyle donne dans les mêmes cir-
nces.

dissolution alcoolique réduit les sels d'or et d'argent; les
sels de fer et de cuivre en sont ramenés à l'état de protosels.
cide nitrique l'attaque avec violence, même à l'état dilué, et
température ordinaire il se produit de l'acide oxalique; le
re et le brome le convertissent en deux corps cristallisables,
rmant les éléments de l'hydrure de gaïacyle, dont la moitié de
rogène est remplacé par son équivalent de chlore ou de brome
ville et Pelletier).

solution alcoolique de l'hydrure de gaïacyle donne, avec le
-acétate de plomb, des flocons blancs, solubles dans l'alcool
centré et fusibles à 100°. Ce précipité paraît renfermer $C^{14}H^8O^4$,
bO; il a donné, en effet :

	Sobrero.	Vœlckel.		Calcul.
Carbone. . .	25,55	25,64	25,60	24,1
Hydrogène. . .	2,30	2,25	2,27	2,3
Ox. de plomb.	62,70	62,86	62,77	64,3

[1] Suivant M. Vœlckel, la matière pure ne présente pas ces colorations.

Acide gentianique.

Syn. : gentianin.

Composition : $C^{28}H^{10}O^{10}$ (?).

§ 2013. Cette substance[1] a été découverte en 1822, à peu près en même temps, par Henry et par M. Caventou dans la racine de gentiane (*Gentiana lutea*). Elle a été principalement étudiée par M. Baumert.

Pour l'extraire, on traite par l'eau froide la poudre de la racine desséchée, pendant plusieurs jours, afin d'enlever une partie des principes amers. On soumet le résidu à l'action de la presse, et après l'avoir desséché de nouveau, on l'épuise par l'alcool fort. Ce dernier ayant été en grande partie éloigné par la distillation, il reste une masse brune et résinoïde, très-amère et d'une réaction acide. Si l'on y verse de l'eau, il s'en sépare des flocons brun-clair, tandis que la matière amère, l'acide, le sucre, etc., restent dissous dans l'eau de lavage colorée. Cette séparation s'effectue d'ailleurs avec beaucoup de lenteur, si l'extrait alcoolique n'a pas été réduit à consistance de sirop. Le précipité renferme, outre l'acide gentianique, une résine semblable au caoutchouc, une matière grasse et une substance amère. On le traite par l'éther pour enlever la matière grasse, et on le fait ensuite dissoudre dans l'alcool; il reste alors une masse cristalline, toujours amère et mélangée de résine. Ce n'est que par des cristallisations réitérées que l'acide gentianique cristallise en aiguilles jaune-clair dépourvues de saveur.

Le produit est peu copieux. 10 kilogrammes de racines sèches ont à peine donné de 3 à 4 grammes d'acide gentianique pur (Baumert).

Ce corps cristallise en fines aiguilles, très-peu solubles dans l'eau; 1 p. exige 3,630 p. d'eau à 16°. Plus soluble dans l'éther, il se dissout surtout dans l'alcool bouillant. La solution est sans action sur les couleurs végétales. Il est aussi fort soluble dans les alcalis; une petite quantité d'acide gentianique suffit pour communiquer une teinte dorée à un liquide alcalin.

Il est inaltérable à l'air, et ne renferme pas d'eau de cristalli-

[1] Henry et Caventou, *Journ. de Pharm.*, VII, 173. — Baumert, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXII, 106.

tion. On peut le chauffer à 200° sans qu'il se décompose; tou-
fois, il commence alors à brunir. Il se sublime en partie entre
o et 340° en aiguilles jaunes, tandis que la plus grande partie
charbonne en émettant une odeur particulière.

Il renferme :

	Baumert.			$C^{28}H^{10}O^{10}$(?)
Carbone	65,05	65,09	65,04	65,11
Hydrogène. . .	4,15	4,24	4,10	3,87
Oxygène	30,80	30,67	30,86	31,02
	100,00	100,00	100,00	100,00

L'acide chlorhydrique, l'acide acétique et l'acide sulfureux
xercent aucune action sur l'acide gentianique. On peut le faire
illir avec de l'acide sulfurique étendu sans l'altérer; l'acide con-
ré le dissout avec une couleur jaune.

Acide nitrique de 1, 43, entièrement exempt de vapeurs nitreu-
dissout l'acide gentianique avec une belle couleur verte fon-
Si l'on y ajoute de l'eau, il se précipite une poudre verte, et
quide surnageant devient jaune. M. Baumert a trouvé dans le
uit séché dans le vide : carbone, 45,60—45,72; hydrogène,
—2,53; azote, 7,76. Ces nombres se rapprochent de la formule
$^{2}(NO^{4})^{2}O^{10} + 2$ aq.

n contact des alcalis, cet *acide nitro-gentianique* prend une
eur cerise; il éprouve déjà ce changement de nuance au con-
de l'ammoniaque de l'air.

ous l'influence de l'acide nitrique fumant, l'acide gentianique
nit des substances jaunes et cristallisables, dont la compo-
n n'est pas encore définitivement établie.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution alcoolique d'a-
gentianique, il s'y dépose des flocons jaune-clair, renfermant
chlore.

L'acide gentianique déplace l'acide carbonique des carbonates so-
les.

Ses combinaisons avec les alcalis sont cristallisables; leur compo-
ion toutefois ne semble pas constante.

Le *sel de potasse* cristallise sous la forme d'aiguilles dorées grou-
s en étoiles, lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'acide
tianique avec une solution aqueuse de carbonate de potasse,
on évapore le mélange à siccité, et qu'on reprend le résidu par
cool de 90 centièmes. Le sel perd 4,67 p. c. d'eau par la dessicca-

tion à 100°; le sel desséché à 100° donne à l'analyse 8,4 p. c. potasse. — Dans deux autres sels préparés avec la potasse caus que, M. Baumert a trouvé : 16,27 p. c. d'eau et 13,11 p. c. de tasse, 12,25 p. c. d'eau et 15,27 p. c. de potasse.

Le *sel de soude* ressemble au sel de potasse. M. Baumert dé plusieurs sels : ce sont en général des aiguilles d'un jaune do efflorescentes et plus solubles dans l'eau que l'acide gentiani Comme pour le sel de potasse, les proportions d'alcali et d'aci varient considérablement suivant les circonstances de la prép tion.

Le *sel de baryte* s'obtient sous la forme d'un précipité floc neux, de couleur orangée, lorsqu'on ajoute de l'eau de baryt une solution alcoolique d'acide gentianique. Le précipité cont 37,80 p. c. de baryte (peut-être $C^{28}H^{8}Ba^{2}O^{10}$ + 2 aq.)

Le *sel de plomb* s'obtient sous la forme d'un précipité orang l'aide d'une solution alcoolique d'acide gentianique, addition d'ammoniaque, et d'une solution d'acétate de plomb neutre. Le p cipité, séché à 100°, contient : carbone, 23,60; hydrog., 1,37; ox de plomb, 63,45. Ces résultats correspondent à la formule $C^{28}H^{8}$ O^{10} + 2 PbO,HO.

L'acide gentianique donne avec les *sels de cuivre* des précip verts, avec les *sels ferriques*, des précipités bruns. Les *sels d'* *gent* en sont réduits.

Acides colorants des lichens.

§ 2014. Les lichens offrent à la teinture différentes matières c lorantes.

Les teintes jaunes sont fournies particulièrement par un lic (*Parmelia parietina*, *Ach.*), très-commun chez nous sur les vie murs et sur le tronc des arbres; ce lichen contient un acide par culier, connu sous le nom d'*acide chrysophanique* (§ 2016). Les u nées contiennent un acide jaune semblable, appelé *acide usniq* (§ 2017.)

Les teintes rouges, violacées ou bleues, sont fournies par des li chens qu'on confond sous le nom d'*orseille*, qui est aussi donné la pâte qu'on en prépare. On distingue deux genres d'orseill celles de mer et celles de terre. Les orseilles de mer croissent sur rochers, au bord de la mer, dans un grand nombre de lieux; ell

tiennent au genre *Roccella*, et portent dans le commerce le l'*herbes* de tel ou tel pays; les plus estimées sont les herbes des ies, du cap Vert, de Madère, de Mogador, de Corse, de Sar-e, etc. Les orseilles de terre végètent sur les rochers dénudés yrénées, des Cévennes, des Alpes et de la Scandinavie; tels le lichen blanc des Pyrénées (*Variolaria dealbata*, *DC.*), la le d'Auvergne (*Variolaria orcina*, *Ach.*), le lichen tartareux ède (*Lecanora tartarea*, *Ach.*), etc.

cun de ces lichens ne renferme la matière tinctoriale toute ée; mais ils contiennent certains acides non colorés, comme *le érythrique* (§ 2019), l'*acide lécanorique* (§ 2023), ou l'*a-évernique* (§ 2030), susceptibles de se métamorphoser en une re neutre également non colorée, l'*orcine* (§ 2033), laquelle, l'influence de l'air et de l'ammoniaque, se transforme en une ance colorée, appelée *orcéine* (§ 2036). Aux acides précédents ttache aussi l'acide usnique, déjà nommé, en ce qu'il est sus-ble de se transformer en un homologue de l'orcine, dite *béta-e*.

ne connaît pas d'une manière certaine les relations chimiques attachent à l'orcine les acides contenus dans les lichens; il ssible aussi que le nombre de ces acides se réduise un jour ne étude plus attentive de leur composition et de leurs carac-. On a également reconnu la production d'un certain nombre bstances intermédiaires (*acide orsellique*, § 2025; *acide éverni-*, § 2030; *picroérythrine*, etc., § 2020), qui accompagnent ou qui dent la formation de l'orcine par la métamorphose des acides nous parlons, et il se peut fort bien que l'un ou l'autre re eux ait été analysé à l'état de mélange avec de semblables ances intermédiaires. Nous tâcherons de faire saisir les rela-de ces différents corps autant que le permet l'état de la science; nous devons prévenir le lecteur qu'il reste encore bien des s à éclaircir, et qu'à part la formule de l'orcine, la seule bien ie, toutes les formules que nous avons adoptées nécessitent e de nombreuses vérifications.

oi qu'il en soit, les faits acquis à la science éclairent déjà grand jour les pratiques suivies dans la fabrication de l'orseille. que nous l'avons dit, les matières colorantes ne préexistent ns les lichens, mais on en provoque la formation en faisant à ceux-ci une espèce de fermentation, en présence de matières

qui dégagent de l'ammoniaque, ainsi que de substances favc l'oxydation des principes contenus dans les lichens. Dans le blissements où l'on exploite ce genre d'industrie, on emplo néralement de l'urine, de la chaux, de l'alun, et même de l arsénieux. On purifie d'abord les lichens des parties terreus les met en pâte, on les arrose d'urine ou de carbonate d'a niaque, et l'on abandonne ce mélange pendant quelques sem au contact de l'air. De temps à autre on humecte la masse d velle ammoniaque; lorsqu'on emploie de l'urine, on y ajo même temps de la chaux, afin de décomposer les sels amm caux non volatils renfermés dans l'urine. On finit ainsi par ol nne pâte d'un rouge violacé très-foncé, d'une odeur forte et gréable. C'est l'*orseille* du commerce (*persio* des allemands; ou *cutbear* des Anglais, du nom d'un certain Cuthbert Go qui paraît avoir introduit cette industrie).

La matière colorée de l'orseille est en grande partie com d'orcéine (Voy. § 2056).

Les couleurs fournies par l'orseille ont assez d'éclat, mais ne sont pas très-solides; on s'en sert surtout pour la teintur laines et des soies en violet, lilas, amaranthe et pourpre; o associe souvent à la garance, à l'indigo, au curcuma, etc.

Si, au lieu d'exposer les lichens, et particulièrement le *Roc tinctoria*, à l'action de l'ammoniaque seule, on y fait agir un lange de carbonate de potasse et d'ammoniaque, sous l'influ de l'air, il se produit d'abord une couleur rouge qui finit par c nir entièrement bleue. C'est avec la pâte ainsi produite, épa avec de la craie ou du plâtre, qu'on prépare le *tournesol en p* (§ 2037).

§ 2015. Les acides colorants contenus dans les lichens les riches du commerce qui servent à la fabrication de l'orseille ne s vent qu'à une proportion comparativement faible. Le Roccella M tagnei en contient environ 12 p. 100; les lichens de l'Amériqu Sud en renferment environ 7 p. 100, et dans ceux du cap de Bo Espérance la matière colorante varie de 2 à 1/2 p. M. Stenho pense qu'il serait avantageux d'extraire sur les lieux mêmes c matière colorante, ce qui produirait une grande économie les frais de transport. Cette opération pourrait s'exécuter d'u manière très-simple : il suffirait de mettre les lichens en ma ration avec de la chaux dans des vases en bois, et de saturer l'e

e chlorhydrique ou acétique. Le précipité gélatineux que, érythrique, etc.) pourrait se recueillir sur un écher à une douce chaleur.

miste a proposé de déterminer la richesse des li- ne solution titrée de chlorure de chaux. Au con- , l'extrait calcaire des lichens prend une couleur aît au bout de quelques minutes, en ne laissant ne ou jaune brunâtre ; on agite, et on ajoute une de chlorure, tant qu'il se produit cette coloration nine donc ainsi la quantité de chlorure de chaux détruire la matière colorante des lichens.

qu'on pourrait aussi faire les essais des lichens, en oids du précipité occasionné par l'acide chlorhy- tique dans l'extrait obtenu en traitant un poids ens par un lait de chaux.

DE CHRYSOPHANIQUE[1], dit aussi acide rhubarbari- rine, jaune de rhubarbe, rhéine, acide rhéique, ponticine, rumicine, $C^{20}H^{8}O^{6}$ (?) — Cette substance, impur par MM. Herberger, Dulk et Brandes, cons- ie la matière colorante jaune de la rhubarbe et du urailles (*Parmelia parietina, Ach.*). MM. Rochleder et les premiers soumise à l'analyse, après l'avoir extraite à l'état de pureté ; MM. Dœpping et Schlossberger tour isolée de la rhubarbe.

raire l'acide chrysophanique du lichen des murailles, celui-ci, et on le met en digestion à froid avec une coolique de potasse ou d'ammoniaque ; on obtient ainsi coloré en rouge foncé, qu'on précipite par l'acide acéti- l'avoir filtré. Il se précipite alors des flocons jaunes vo- qu'on lave avec de l'eau, et qu'on fait de nouveau dis- ans la potasse alcoolique ; une certaine quantité de résine

[1] MEURER, *Repertor. der Pharmac.*, XXXVIII, 183. — BRANDES, *Archiv der* VI, 11. — DULK, *ibid.*, XVII, 26. — BRANDES et LEBER, *ibid.*, XVII, 42. — et HELDT, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLVIII, 12. — DOEPPING et SCHLOSS- ld., L. 215,

chrysophanique (du grec χρυσός, or, et φαίνω, je parais) doit rappeler l'aspect cide.

vulpinique extrait par M. Bébert du lichen vulpin (*Lichen vulpinus*, L., ulpina, Ach.) est probablement de l'acide chrysophanique. (Voy. JOURN. de VII, 696.

L'acide usnique cristallise en petites paillettes jaune-paille, devenant très-électriques par le frottement. Il n'est pas mouillé par l'eau. L'alcool ordinaire et bouillant ne le dissout qu'en petite quantité ; l'éther bouillant le dissout aisément ; il en est de même de l'essence de térébenthine bouillante.

Il a donné à l'analyse :

	Rochleder et Heldt.		Knop.		Stenhouse.	Thoms. (pariétine.)	$C^{32}H^{16}O^{8}$
Carbone. . .	63,54	63,25	63,74	63,70	63,62	63,65	64,04
Hydrogène .	5,09	4,88	4,85	4,95	5,03	4,95	4,49
Oxygène . .	»	»	»	»	»	»	31,47
							100,00

Les cristaux de l'acide usnique fondent à 200° en une liqueur résinoïde qui se concrète, par le refroidissement, en une masse radiée. Soumis à la distillation sèche, ils donnent un sublimé, un liquide empyreumatique contenant de la bêta-orcine, et un abondant résidu de charbon.

Les alcalis dissolvent aisément l'acide usnique ; en présence d'un excès d'alcali, les solutions se colorent à l'air en cramoisi, surtout à chaud ; le liquide finit même par devenir tout à fait noir. L'ammoniaque determine aussi une semblable coloration. On trouve de la bêta-orcine, ainsi qu'une résine, parmi les produits de l'action des alcalis fixes sur l'acide usnique.

Le chlore transforme l'acide usnique en un corps résineux.

L'acide chlorhydrique n'y agit pas sensiblement. L'acide nitrique le convertit à chaud en une résine jaune. L'acide sulfurique dissout l'acide usnique, en produisant un liquide jaune que l'eau précipite de nouveau.

§ 2018. Les *usnates* sont aisément décomposés par les acides faibles ; la préparation de ces sels ne réussit bien qu'avec l'acide usnique exempt de résine. A part les sels à base d'alcali, les usnates sont presque tous insolubles dans l'eau, mais ils se dissolvent dans l'alcool. L'éther en extrait de l'acide usnique.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient sous forme d'aiguilles lorsqu'on fait passer du gaz ammoniaque dans de l'acide usnique en suspension dans l'alcool absolu.

Le *sel de potasse* paraît renfermer $C^{38}H^{15}KO^{14}$. On l'obtient à l'aide d'une solution bouillante de carbonate de potasse ; comme il est peu soluble, il cristallise par le refroidissement en gros feuillets incolores ; on le fait recristalliser dans l'alcool aqueux. Si l'a-

usnique employé à cette préparation renferme de la résine, celle-
eut entraver la cristallisation du sel.

iché à 100°, l'usnate de potasse a donné à l'analyse :

	Knop.	Stenhouse.		Calcul.
Potasse.	11,05	11,55	11,50	11,92

ı solution de ce sel mousse comme de l'eau de savon; étendue
eaucoup d'eau, elle commence à se décomposer, en sépa-
des flocons d'un sel acide.

e *sel de soude* ressemble au sel de potasse, mais il est plus al-
ble. On l'obtient en cristaux soyeux, groupés en étoiles.

e *sel de baryte*, $C^{38}H^{15}BaO^{14}$, s'obtient aisément cristallisé dans l'al-
; la solution brunit rapidement au contact de l'air. Il renferme :

	Knop.		Calcul.
Baryte	17,32	17,47	17,96

e *sel de cuivre*, $C^{38}H^{15}CuO^{14}$, s'obtient sous la forme d'un pré-
é vert; il devient électrique quand on le broie.

renferme à 100° :

	Knop.	Calcul.
Carbone.	57,15	58,91
Hydrogène . . .	4,38	3,89
Oxyde de cuivre.	10,2	10,33

sel de plomb est un précipité blanc.

sel d'argent est un précipité blanc qui se décompose promp-
nt en noircissant.

019. Acide érythrique, ou érythrine, $C^{32}N^{16}O^{16}$(?). — Cette
ance[1], découverte par Heeren dans le *Roccella tinctoria*, a été
ée par M. Schunck et par M. Stenhouse. Elle paraît être con-
dans la plupart des lichens avec lesquels on prépare l'orseille.
ivant M. Schunck, on peut l'extraire par l'eau bouillante ; celle-
dépose par le refroidissement sous la forme d'une poudre cris-
e qu'on purifie par l'alcool bouillant. (La liqueur aqueuse
l'acide érythrique s'est précipité renferme en dissolution de la
érythrine et de l'orcine.)

Stenhouse trouve plus avantageux, pour l'extraction de l'a-
érythrique, l'emploi d'un lait de chaux, comme dans la prépa-
ı de l'acide lécanorique et de l'acide évernique. Ce procédé

LREN, *Journ. f. Chem. u. Phys.*, von *Schweigger*, LIX, 313. — KANE, *Ann. der u. Pharm.*, XXXIX, 25. — SCHUNCK, *ibid.*, LXI, 69. — STENHOUSE, LXVIII, 77.

donne environ 12 p. d'acide érythrique pour 100 p. de lich

Quand on traite les lichens à froid par l'ammoniaque, on ob un liquide jaune qui renferme de l'acide érythrique et de l'a roccellique. On peut en séparer l'acide érythrique en ajoutant chlorure de calcium qui précipite du roccellate de chaux, ou l en précipitant les deux acides par l'acide chlorhydrique et en tra le précipité par l'eau bouillante, qui ne dissout que l'acide éryt que; toutefois l'acide ainsi obtenu n'est pas bien pur, l'amm que extrayant en même temps une matière brune. (Stenhouse.)

L'acide érythrique cristallise de sa solution dans l'alcool bo lant, sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles; l'eau l'en pr pite à l'état de gelée. Il est incolore, sans saveur ni odeur. Il e pour sa solution 240 p. d'eau bouillante; il est plus soluble l'alcool; il se dissout également dans l'éther. Les solutions r gissent le tournesol (Schunck; suivant M. Stenhouse, elles n rougissent pas).

Il a donné à l'analyse[1]:

	Schunck.		Stenhouse.		$C^{32}H^{16}$
Carbone	58,78	58,70	56,85	57,14	57,1
Hydrogène. . .	5,20	5,55	5,33	5,63	4,7
Oxygène. . . .	»	»	»	»	38,0
					100,0

La solution aqueuse de l'acide érythrique se transforme par ébullition prolongée en picroérythrine (Schunck); elle dégag même temps de l'acide carbonique (Stenhouse).

La réaction peut se représenter par l'équation suivante:

$$\underset{\text{Ac. érythriq.}}{C^{32}H^{16}O^{16}} + 4\,HO = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Picroérythrine.}}{C^{34}H^{20}O^{16}}.$$

L'alcool, maintenu en ébullition avec l'acide érythrique, par donner une substance qui présente les caractères et la com sition de l'orsellate d'éthyle; l'esprit de bois donne, de même, l'orsellate de méthyle.

Chauffé dans un tube, l'acide érythrique donne un sublimé d' cine.

Il se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés; les aci l'en reprécipitent sous forme de gelée.

Dissous dans l'ammoniaque et exposé à l'air, il donne peu à p une solution pourpre ou rouge foncé.

[1] La formule $C^{32}H^{16}O^{16}$ représente les éléments de l'acide lécanorique plus 2 HO.

milli avec de la baryte, il donne du carbonate et de l'orcine nck). Lorsqu'on le sature par la chaux ou la baryte, et qu'on ouillir pendant quelque temps la solution neutralisée, on ob- un acide[1] (*acide érythrélique*) semblable à l'acide orsellique, et picroérythrine; mais le nouvel acide ne se produit qu'en quan- rès-faible, tandis que la picroérythrine domine (Stenhouse).

solution alcoolique de l'acide érythrique n'est pas précipitée nitrate d'argent; mais, si l'on ajoute ce sel à la solution am- ncale de l'acide, il se produit un précipité blanc qui noircit ébullition, en recouvrant les parois du vase d'un enduit mi- . Le chlorure d'or n'est pas altéré par l'ébullition avec une on alcoolique d'acide érythrique.

perchlorure de fer lui communique une teinte pourpre foncée; ion de l'ammoniaque la fait passer au jaune sans précipiter oxyde, si ce n'est par l'ébullition du mélange.

e solution alcoolique d'acétate de plomb ne précipite pas l'a- érythrique; mais celui-ci précipite abondamment par le acétate. Le précipité plombique contient 59,12 p. c. d'oxyde omb.

020. *Picroérythrine*, $C^{30}H^{20}O^{16}$(?). — C'est, suivant M. Schunck[2], duit de l'action de l'eau bouillante sur l'acide érythrique. on traite cet acide pendant quelque temps avec de l'eau ante, il se dissout, acquiert une saveur amère, et ne dépose acide érythrique par le refroidissement. On obtient, par oration, une substance brune et gluante, qui devient cris- e au bout de quelque temps; on la traite par l'eau froide, laisse la picroérythrine à l'état de pureté.

. Stenhouse fait bouillir l'acide érythrique après l'avoir neutra- ar la baryte ou la chaux, sature par l'acide chlorhydrique précipiter l'acide érythrélique), filtre, et abandonne la li- dans un endroit frais. La picroérythrine s'y dépose alors en aux jaunâtres, qu'on purifie par l'eau bouillante et le charbon l.

C'est une substance incolore, peu soluble dans l'eau froide,

[1] Suivant M. Stenhouse, cet acide cristallise en petites lamelles micacées, d'une sa- très-amère, acides, et un peu moins solubles dans l'eau que l'acide orsellique. avec de l'eau, il dégage de l'acide carbonique et se transforme en orcine. Il donne la baryte un sel très-soluble, cristallisant en longs prismes. sont là bien les caractères de l'acide orsellique.

[2] SCHUNCK, *loc. cit.* — STENHOUSE, *loc. cit.*

très-soluble dans l'eau bouillante. Elle donne par l'évapora une masse cristalline. Elle a une saveur très-amère. Sa solu rougit légèrement le tournesol. Elle ne s'altère pas par l'ébulli prolongée avec l'eau, et ne s'éthérifie point par l'alcool. El dissout à froid dans les alcalis.

Elle a donné à l'analyse :

	Schunck.		Stenhouse.		$C^{30}H^{20}O^{16}$.
Carbone. .	52,86	52,16	53,07	53,23	54,8
Hydrogène.	6,22	5,94	6,08	5,95	6,0
Oxygène. .	»	»	»	»	39,2
					100,0

Chauffée dans un petit tube, elle donne un sublimé d'ore Elle se dissout à froid dans les alcalis.

Bouillie avec de l'eau de baryte, elle donne du carbonat une solution qui renferme de l'orcine, ainsi que de l'éryth mannite (Stenhouse). Sa solution dans l'ammoniaque ro promptement à l'air.

La réaction se fait peut-être d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Picroérythrine.}}{C^{30}H^{20}O^{16}} + 4HO = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Orcine.}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + \underset{\text{Erythromannite.}}{C^{14}H^{16}O^{12}},$$

Sa solution aqueuse n'est pas précipitée par l'acétate de plo mais elle l'est abondamment par le sous-acétate ; le précipité r ferme 68,94 p. c. d'oxyde de plomb. Elle prend une belle te pourpre par le perchlorure de fer. Le nitrate d'argent n'en est réduit à l'ébullition ; mais la réduction s'effectue en présence l'ammoniaque. Le perchlorure d'or se réduit peu à peu par l'éb lition avec la solution de la picroérythrine.

§ 2021. *Erythro-mannite*[1], dite aussi érythro-glucine et pseu orcine, $C^{14}H^{16}O^{12}$ + aq. (?). — Ce corps résulte de la métam phose de la picroérythrine. M. Stenhouse le prépare avec l'ext calcaire des lichens (*Rocella Montagnei*) ; il fait bouillir cet ext pendant quelques heures, dans une capsule découverte, et évap la liqueur jusqu'au tiers ou au quart de son volume. Après le froidissement de cette liqueur, il y fait passer un courant d'ac carbonique pour précipiter la chaux, filtre et évapore au bai marie à consistance de sirop. Le produit qu'on obtient ainsi compose principalement d'orcine et d'érythro-mannite, mélang

[1] Stenhouse (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVIII, 78 ; LXX, 29

une assez grande quantité d'une matière colorante rouge et e substance résinoïde. On l'introduit dans un flacon, et on e avec de l'éther qui dissout l'orcine, ainsi qu'une partie de atière colorante, tandis que l'érythro-mannite reste à l'état in- ble. Au lieu de l'éther, on peut également employer de l'al- l fort. Le mélange étant abandonné à lui-même pendant quel- s jours, l'érythro-mannite s'en sépare sous la forme de petits aux brillants. On les recueille sur un linge, on les exprime et on lave à l'alcool froid ; de cette manière on enlève la plus grande ie de l'orcine et de la matière colorante. On complète la puri- ion de l'érythro-mannite par de nouvelles cristallisations dans ool bouillant ; celui-ci la dépose sous la forme de gros cristaux ants. La dissolution aqueuse la dépose en cristaux d'une di- ion encore plus grande.

s cristaux de l'érythro-mannite appartiennent au système té- nal. Suivant les déterminations de M. Miller, elles présentent mbinaison P. ∞ P ∞, avec les faces hémièdres $\frac{3P3}{2}$; inclinai- des faces, P : P aux arêtes culminantes = 141°2′ ; id. aux arêtes ales = 123°43′ ; P : ∞ P ∞ = 109°29′ ; 3 P 3 : ∞ P ∞ = ,42′.

érythro-mannite est extrêmement soluble dans l'eau ; la solu- est entièrement neutre aux papiers. Elle a une saveur sucrée, plus faible que celle de l'orcine. Après avoir été séchée dans le , elle ne perd rien de son poids à 100°. Elle a donné à l'ana- :

	Stenhouse.			$C^{14}H^{16}O^{12}$ + aq.
Carbone.	39,46	39,43	39,36	40,9
Hydrogène. . .	8,55	8,30	8,60	8,3
Oxygène. . . .	»	»	»	50,8
				100,0

l paraîtrait, d'après la composition précédente, que l'érythro- nite représente un homologue de la mannite.

La formule $C^{14}H^{16}O^{12}$ équivaut à la formule de l'orcine plus 8 HO :

$$C^{14}H^{16}O^{12} = C^{14}H^{8}O^{4} + 8\ HO.$$

Erythro-mannite. Orcine.

s rapports donnent quelque probabilité à la formule que j'ai adoptée pour l'erythro- ite.

Stenhouse admet la formule $C^{10}H^{13}O^{10}$, et M. Strecker, la formule $C^{16}H^{20}O^{16}$.

Chauffée sur la lame de platine, elle répand une odeur de caramel. Elle n'est pas fermentescible.

L'ammoniaque et le chlorure de chaux n'y agissent pas; les alcalis caustiques ou carbonatés n'y ont pas non plus d'action.

A froid, l'acide sulfurique concentré ne la charbonne pas; si l'on chauffe le mélange, il brunit. L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque pas à froid; l'acide nitrique bouillant la transforme en acide oxalique; un mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique concentré la convertit en un corps nitré particulier (§ 2022).

Le brome ne l'attaque pas.

La solution de l'érythro-mannite n'est précipitée ni par l'acétate ni par le sous-acétate de plomb; elle n'est pas non plus troublée par les sels d'argent et de cuivre, seuls ou additionnés d'ammoniaque.

§ 2022. Lorsqu'on introduit l'érythro-mannite par petites portions dans l'acide nitrique fumant, maintenu bien froid, la matière se dissout promptement, et, si l'on ajoute ensuite à la solution un poids d'acide sulfurique égal au poids de l'acide nitrique employé, ou plutôt un peu plus, le liquide se prend au bout d'une demi-heure en une bouillie de cristaux que l'on recueille sur un entonnoir bouché avec de l'amiante. On lave les cristaux à l'eau froide, où ils sont insolubles, et on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Ils s'y déposent en lames brillantes semblables à l'acide benzoïque. La solution de ce corps est entièrement neutre. Il fond à 61°, et s'enflamme par une forte chaleur. Lorsqu'on mêle avec du sable les cristaux bien desséchés, et qu'on y frappe avec un marteau, ils produisent une forte détonation.

Séché dans le vide, ce corps a donné à l'analyse[1] :

	Stenhouse.		$C^{14}H^{10}(NO^4)^6O^{12}$.
Carbone.	16,56	16,68	18,02
Hydrogène. . . .	2,46	2,50	2,14
Azote[1].	17,83	17,83	18,02
Oxygène.	»	»	61,82
			100,00

Il semble résulter de cette composition que l'érythro-mannite nitrée est un homologue de la nitro-mannite (§ 1002).

§ 2023. Acide lécanorique, dit aussi lécanorine, acide alpha-

[1] L'azote a été déterminé par la méthode qualitative.

ue, acide bêta-orsellique, $C^{32}H^{14}O^{14}$(?). — Ce corps[1] a été par M. Schunck de différents lichens appartenant aux genres *ra* et *Variolaria*. Voici comment on procède pour l'obtenir : voir réduit les lichens en poudre fine, on les épuise par l'é- ans un appareil de déplacement; l'éther ayant été chassé trait, on obtient un résidu, qu'on recueille sur un grand oir pour le laver avec de l'éther jusqu'à ce qu'il soit inco- n l'épuise ensuite avec de l'eau, et on le fait dissoudre et liser dans l'alcool.

ant MM. Rochleder et Heldt, il est avantageux, dans préparation, d'employer de l'ammoniaque caustique pour les lichens; du moins c'est à l'aide de ce solvant que ces tes sont parvenus à extraire l'acide lécanorique de l'*E- Prunastri*. On épuise le lichen par un mélange d'ammo- et d'alcool, on ajoute à l'extrait un tiers de son volume et on le sature par l'acide acétique. L'acide lécanorique se ite alors en flocons gris, qu'on sèche à 100°, après les avoir et qu'on fait dissoudre dans une petite quantité d'alcool ab- bouillant. Les cristaux s'obtiennent purs par de nouvelles isations.

tenhouse opère l'extraction de l'acide lécanorique (alpha- que) au moyen de la chaux. Il met le lichen (*Roccella tinc-* en macération avec de l'eau, mélange avec de la chaux , filtre et précipite par l'acide chlorhydrique; il se forme ainsi cipité gélatineux qu'on dessèche après l'avoir lavé. Quand il eu près sec, on le met en digestion avec de l'alcool, en évi- faire bouillir; le liquide alcoolique dépose l'acide, par le issement, à l'état cristallisé.

ide lécanorique se présente sous la forme d'aiguilles grou- étoiles, fort peu solubles dans l'eau froide, peu solubles

NCK (1842), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLI, 157; LIV, 261; LXI, 72. — ER et HELDT, *ibid.*, XLVIII, 1. — STENHOUSE, *ibid.* LXVIII, 61; LXX, 218. — , *ibid.*, LXVIII, 113. — LAURENT et GERHARDT, *Ann. de Chim. et de Phys.* , 315. — ROBIQUET, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLII, 236.

[1] *iolarin*, extrait par Robiquet du *Variolaria dealbata DC.*, dès 1829, n'est ment que de l'acide lécanorique.

nhouse admet l'existence de deux acides différents dans les *Roccella* de l'Amé- ridionale et dans ceux du cap de Bonne-Espérance : les premiers contiendraient *lpha-orsellique*; les seconds, l'*acide bêta-orsellique*. Mais leur composition ropriétés sont si semblables que je n'ai pas cru devoir maintenir cette distinc-

[illegible] assez solubles dans l'alcool bouillant, solu[illegible] [illegible] acétique. (Suivant M. Schunck, 1 p. [illegible] exige, pour sa solution, 2500 p. d'eau bouill[illegible] [illegible] de 80 centièmes à la température de 15°; 5,15 [illegible] bouillant, et 80 p. d'éther à la température de 15 [illegible] rougissent le tournesol.)

[illegible] de l'acide lécanorique a donné les résultats suiva[illegible]

	Rochleder et Heldt.		Schunck [1].			Stenhouse [2].			Stenhouse [3].	C[illegible]
[illegible]	[illegible]	59,73	58,43	58,94	59,27	59,65	60,96	60,76	60,07	60,20
[illegible]	[illegible]	4,79	4,82	4,54	4,66	5,03	5,00	4,98	5,06	5,26
[illegible]	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»

[illegible] lécanorique cristallisé ne perd rien de son poids à la t[illegible] [illegible] de 100°.

Il se dissout aisément à froid dans l'eau de chaux et de baryte [illegible] est reprecipité par d'autres acides sous la forme d'une gelé[illegible] [illegible] porte en ébullition la solution de l'acide saturée par la ch[illegible] [illegible] baryte, il se produit de l'orsellate de chaux, bien plus s[illegible] [illegible] dans l'eau que le lécanorate. Si l'on prolonge l'ébullition, [illegible] [illegible] du carbonate de chaux, et la liqueur renferme alors [illegible] [illegible]. Ces transformations peuvent se représenter par les é[illegible] [illegible] suivantes :

$$C^{32}H^{14}O^{14} + 2\,HO = 2\,C^{16}H^{8}O^{8},$$

Ac. lecanoriq. $\qquad C^{16}H^{8}O^{8} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{4}.$

Ac. orsellique. $\qquad$ Orcine.

Abandonnée au contact de l'air, en dissolution dans l'am[illegible] [illegible] aqueuse, l'acide lécanorique prend peu à peu une coul[illegible] [illegible] très-belle (orcéine).

Soumis à la distillation sèche, l'acide lécanorique donne u[illegible] [illegible] empyreumatique et de l'orcine.

Abandonné à chaud avec de l'acide sulfurique concentré, l'a[illegible] [illegible] lécanorique finit aussi par se convertir en orcine.

L'acide nitrique le convertit par l'ébullition en acide oxaliqu[illegible] [illegible] acétique bouillant le dissout aisément, et le dépose, par l[illegible] [illegible], en petites aiguilles.

[illegible] analyses, postérieures de quelques années aux premières, M. Schunck p[illegible] [illegible] sur de l'acide lécanorique en partie déjà transformé en acide orsellique ([illegible] [illegible] que 57,15 p. c. de carbone).

[illegible] alpha-orsellique.

[illegible] beta-orsellique.

ıu'on fait pásser un courant de gaz chlorhydrique dans une ı d'acide lécanorique dans l'alcool absolu, saturée à l'ébul- et qu'on chauffe ensuite le produit au bain-marie pour en les parties les plus volatiles, l'eau sépare du résidu une ésinoïde. Ce produit est cristallisable, et constitue l'orsellate e (pseudérythrine). On l'obtient aussi en faisant simple- ouillir l'acide lécanorique avec de l'alcool.

contact du chlorure de chaux, l'acide lécanorique prend im- tement une teinte rouge, qui passe rapidement au brun et au

olution ammoniacale précipite en blanc le nitrate d'argent, le précipité se réduit promptement. Elle précipite aussi le cétate de plomb.

e solution alcoolique d'acide lécanorique n'est pas immédia- it précipitée par une solution alcoolique d'acétate de cuivre; à la longue, il se produit un précipité vert-pomme clair. Elle pas précipitée par les solutions alcooliques d'acétate de plomb e, de sublimé corrosif, de chlorure d'or, de nitrate d'argent. nck).

elques gouttes d'une solution de perchlorure de fer détermi- me coloration pourpre foncée dans une solution alcoolique e lécanorique.

024. Les *lécanorates* en solution se décomposent peu à peu, it à chaud, en acide orsellique et en orcine.

el de baryte, $C^{32}H^{18}BaO^{14}$, s'obtient en dissolvant à froid l'a- écanorique dans l'eau de baryte, dirigeant dans la liqueur ırant de gaz carbonique, et reprenant le précipité par l'al- ouillant, qui dépose le lécanorate de baryte sous la forme de aiguilles groupées en étoiles. Ce sel a donné à l'analyse :

	Stenhouse.		Calcul.
Carbone. . . .	49,86	49,18	49,87
Hydrogène. . .	3,83	3,79	3,37
Baryte.	19,49	19,34	19,73

el de chaux est un précipité gélatineux, légèrement soluble eau et l'alcool, qu'on obtient en mélangeant une solution niacale d'acide lécanorique avec le chlorure de calcium nck).

el de plomb se précipite, suivant MM. Rochleder et Heldt, 'on mélange des solutions bouillantes et alcooliques d'acide

lécanorique et d'acétate de plomb. (Ce précipité a donné à l'analyse : carbone, 37,71 ; hydrogène, 2,73. Je pense qu'il se compose en grande partie d'orsellate de plomb.)

§ 2025. *Acide orsellique*, ou alpha-orsellinique, $C^{16}H^{8}O^{8}$. — C'est un produit de la métamorphose de l'acide lécanorique. Lorsqu'on délaye cet acide dans l'eau, qu'on neutralise avec soin par de la chaux ou de la baryte, et qu'on porte à l'ébullition, il se produit de l'orsellate bien plus soluble que le lécanorate à même base. Mais il faut éviter de maintenir trop longtemps l'ébullition : autrement il se dépose du carbonate de chaux, et il se produit de l'orcine. On ajoute de l'acide chlorhydrique au nouveau sel de chaux, de manière à précipiter l'acide orsellique.

Celui-ci se dépose sous la forme d'un précipité gélatineux; on le fait cristalliser dans l'alcool ou dans l'eau chaude, où il se dépose en cristaux prismatiques incolores.

Il renferme :

	Stenhouse.		Calcul.
Carbone.	57,99	57,90	57,15
Hydrogène. . . .	5,25	5,08	4,76
Oxygène.	»	»	38,09
			100,00

Il est bien plus soluble dans l'eau que l'acide lécanorique; il est également soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse a une saveur légèrement amère et aigre, et rougit le tournesol. Lorsqu'on la maintient longtemps en ébullition, elle dégage du gaz carbonique et donne de l'orcine :

$$\underset{\text{Ac. orsellique.}}{C^{16}H^{8}O^{8}} = C^{2}O^{4} + \underset{\text{Orcine.}}{C^{14}H^{8}O^{4}}.$$

Il prend, par le chlorure de chaux, une teinte rouge-brun ou violacée très-fugace. Sa solution ammoniacale rougit peu à peu à l'air.

Les *orsellates* à base d'alcalis ou d'alcalis terreux sont solubles dans l'eau. En présence d'un excès de base, ils se décomposent aisément à chaud en donnant du carbonate et de l'orcine.

Le *sel de baryte*, $C^{16}H^{7}BaO^{8}$, est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et s'y dépose en prismes à quatre faces. On l'obtient en ajoutant de la baryte caustique à une dissolution alcoolique d'acide orsellique, en maintenant toutefois cet acide en excès, afin d'éviter la décomposition du sel. On concentre la liqueur jusqu'à consistance de sirop, on sature l'excès d'acide, et on abandonne à cristallisation.

essèche le sel dans le vide, car il se décompose à 100°. Il a é à l'analyse :

	Stenhouse.		Calcul.
Carbone.	41,29	»	40,78
Hydrogène.	3,63	»	2,97
Baryte.	31,94	31,77	32,45

2026. L'*orsellate de méthyle*[1], $C^{16}H^{7}(C^{2}H^{3})O^{8} = C^{18}H^{10}O^{8}$, s'ob- t par l'ébullition de l'acide lécanorique ou de l'acide érythrique de l'esprit de bois, pendant quelques heures. On évapore le ide à siccité, et on le reprend par l'eau bouillante, qui dépose la binaison en aiguilles soyeuses. Elle est volatile sans décomposi- , plus soluble dans l'eau que l'orsellate d'éthyle, dont elle par- les réactions.

orsellate d'éthyle, $C^{16}H^{7}(C^{4}H^{5})O^{8} = C^{20}H^{12}O^{8}$, dit aussi éther norique ou érythrique, a depuis longtemps été décrit par Heeren, le nom de *pseudérythrine*. Il se produit aisément quand on fait illir, pendant plusieurs heures, une solution alcoolique d'acide norique. Il se sépare par le refroidissement en paillettes cris- nes ou en aiguilles; l'eau-mère renferme en outre une grande ntité d'orcine. On purifie le produit par la cristallisation dans bouillante.

orsqu'on fait passer, à refus, du gaz chlorhydrique dans une lution alcoolique d'acide lécanorique saturée à chaud, et n évapore la masse au bain-marie de manière à chasser la ma- e partie de l'acide chlorhydrique, l'eau en précipite ensuite une ière vert-noirâtre et résineuse qui se compose presque entière- t d'orsellate d'éthyle. On le purifie comme précédemment.

e même éther se produit par l'ébullition de l'acide érythrique de l'alcool.

orsellate d'éthyle est à peine soluble dans l'eau froide; il est soluble dans l'alcool et l'éther, ainsi que dans les dissolutions ines, d'où il se précipite sans altération par un acide. La so- n aqueuse est neutre aux papiers. Elle brunit rapidement; coloration s'effectue très-vite dans les solutions des alcalis La solution ammoniacale prend à l'air une teinte d'un rouge n.

[1] (1845), *loc. cit.* — STENHOUSE, *loc. cit.*

Il a donné à l'analyse[1] :

	Kane.		Schunck.		Schunck.		Stenhouse.		Stenhouse.		Ca
	a	*a*	*b*	*b*	*c*	*c*	*d*	*d*	*e*	*e*	
Carbone...	60,45	60,42	60,65	60,72	60,65	60,72	60,63	60,74	61,24	61,13	6
Hydrogène.	6,20	6,31	6,13	6,14	6,13	6,14	6,33	6,31	6,26	6,13	
Oxygène...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	3
											10

L'orsellate d'éthyle fond un peu au-dessus de 120°, sans pe de l'eau (Heeren; à 104°,5, Kane); chauffé dans l'eau, il fond à la température d'ébullition de ce liquide. Il peut être sub sans altération.

Il se dissout dans les alcalis caustiques; les acides l'en pré tent de nouveau à l'état cristallisé. Bouilli avec des alcalis, il gage de l'alcool et donne de l'orcine. Si l'on opère avec de la ryte caustique, on voit se déposer du carbonate.

L'acide sulfurique concentré le dissout aisément, l'eau l'en p pite de nouveau sans altération. Le mélange brunit par l'éb tion. L'acide nitrique le transforme à chaud en acide oxalique.

La solution de l'orsellate d'éthyle ne précipite pas les solut aqueuses d'acétate de plomb, de bichlorure de mercure, de fate de cuivre; mais elle précipite abondamment le sous-acétat plomb. Le perchlorure de fer en est précipité en rouge sale. réduit à chaud le nitrate d'argent ammoniacal, ainsi que le chlo d'or.

La *combinaison plombique* de l'orsellate d'éthyle paraît con $C^{20}H^{12}O^{8}$, 8 Pb O, d'après l'analyse suivante :

	Kane.	Calcul.
Carbone.	11,73	10,9
Hydrogène. . . .	1,32	1,1
Oxyde de plomb.	80,59	82,0

§ 2027. M. Kane a décrit deux produits de décompositio l'orsellate d'éthyle, d'une nature très-incertaine.

L'une, l'*amarythrine*, se forme, suivant ce chimiste, lorsque sellate d'éthyle est dissous dans l'eau chaude et exposé pen quelques jours à l'action de l'air. Le produit étant ensuite al donné dans le vide sur de l'acide sulfurique, puis dans une étu on obtient une masse brune, fort soluble dans l'eau, moins luble dans l'alcool, insoluble dans l'éther, d'une saveur à la

[1] La matière a été préparée par le traitement à l'alcool bouillant : *a* des lichens cella; *b* de l'acide érythrique; *c* de l'acide lécanorique; *d* de l'acide érythrique l'acide alpha-orsellique.

t amère, d'une odeur de caramel. Ce produit ne se concrète un séjour de plusieurs semaines dans une étuve. Il donne, nitrate de plomb, un précipité brun rougeâtre, conte-

	Kane.	
Carbone.	27,92	27,46
Hydrogène. . . .	2,96	2,72
Oxyde de plomb.	45,62	45,90

ue l'amarythrine semi-fluide est exposée plusieurs mois à e se change peu à peu en une masse de cristaux grenus, colorés, très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'al- solubles dans l'éther. Cette substance, à laquelle M. Kane le nom de *télérythrine*, est neutre aux papiers, possède eur à la fois douce et amère, et précipite le sous-acétate de Sa solution ammoniacale devient peu à peu d'un rouge vi- ncé. La télérythine a donné à l'analyse :

	Kane.		$C^{14}H^{6}O^{12}$(?)
Carbone. .	44,79	45,35	45,1
Hydrogène.	3,78	3,67	3,2
Oxygène. .	»	»	5,7
			100,0

t possible que la télérythrine soit un produit d'oxydation ine.

28. *Acide parellique* ou *parelline*, $C^{18}H^{6}O^{8}$ (?). — M. Schunck[1] ce nom à une acide particulier qu'on obtient quelquefois é avec de l'acide lécanorique, dans la préparation de ce der- rps. On peut l'extraire des lichens par l'alcool bouillant : voir fait bouillir l'extrait pendant quelque temps, on éva- siccité, et on reprend par l'eau bouillante, qui s'empare de ite d'éthyle produit par la réaction de l'alcool et de l'acide ique; on dissout ensuite le résidu dans l'alcool bouillant. refroidissement de la liqueur alcoolique, l'acide parellique se à l'état cristallin.

ide parellique se présente sous la forme d'aiguilles incolores, u solubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et l'é es cristaux qui se déposent par une évaporation lente sont

ces analyses, ainsi que dans les suivantes, le carbone est calculé avec l'ancien mique du carbone.

ICE (1845), *Ann. der Chem. u. Pharm*, LIV, 274.

ordinairement brillants et très-lourds. Leur solution alcoolique rougit le tournesol et possède une saveur fort amère; l'eau en précipite l'acide parellique sous la forme d'une gelée.

L'acide cristallisé en aiguilles perd, à 100°, 6, 51 p. c. d'eau de cristallisation. Ainsi desséché, il a donné à l'analyse :

	Schunck [1].		$C^{18}H^{6}O^{8}$
Carbone. .	60,70	61,84	60,7
Hydrogène.	3,36	3,42	3,3
Oxygène. .	»	»	36,0
			100,0

Il est possible que l'acide parellique soit un produit de la métamorphose de l'acide lécanorique, car on a :

$$\underset{\text{Ac. lécanoriq.}}{C^{32}H^{14}O^{14}} = \underset{\text{Ac. parelliq.}}{C^{18}H^{6}O^{8}} + \underset{\text{Orcine}}{C^{14}H^{8}O^{4}} + 2\,HO.$$

L'acide parellique fond par la chaleur, et dégage à une température élevée une huile qui se concrète par le refroidissement, ainsi que de longues aiguilles.

Maintenu longtemps en ébullition avec de l'eau, il donne une substance jaune, amère et incristallisable.

L'alcool bouillant ne l'altère pas comme l'acide lécanorique et l'acide érythrique.

L'acide nitrique l'attaque à chaud, avec dégagement de vapeurs nitreuses, en produisant de l'acide oxalique. L'acide acétique le dissout mieux que l'eau.

Traité par la potasse caustique, l'acide parellique se gonfle et se transforme en une masse gélatineuse qui se dissout peu à peu; les acides minéraux précipitent l'acide parellique de la solution sous la forme d'une gelée épaisse. Mais si, avant de précipiter, on fait bouillir pendant quelque temps la liqueur alcaline, les acides n'y occasionnent plus de précipité, et au bout de quelques temps on voit s'y déposer de petits cristaux octaédriques, très-brillants; si l'ébullition est trop longtemps maintenue, ces cristaux n'apparaissent pas non plus. Ils fondent dans l'eau bouillante avant de s'y dissoudre; ils se dissolvent aisément dans l'alcool froid, et s'y déposent sans altération par l'évaporation; ils se dissolvent dans la baryte caustique, et la solution donne par l'ébullition un précipité de carbonate de baryte.

La baryte et la chaux se comportent comme la potasse.

[1] M. Schunck représente l'acide parellique par la formule $C^{21}H^{7}O^{9}$.

ammoniaque dissout moins bien l'acide parellique que ne le la potasse; la solution perd de l'ammoniaque par l'évapora-, en laissant l'acide parellique à l'état cristallin. Par l'ébulli-, la solution ammoniacale prend une teinte citrine claire, qui ent à l'air brune et non rouge. Si l'on maintient l'ébullition, nouvelant l'ammoniaque à mesure qu'elle s'évapore, on ob- par l'évaporation une espèce de vernis brun, transparent, et amer.

acide parellique déplace l'acide carbonique des carbonates. Sa ion alcoolique précipite l'acétate de cuivre et l'acétate de b neutre. Elle ne précipite pas le nitrate d'argent; si l'on e de l'ammoniaque au mélange, on obtient un précipité jau- qui se réduit à l'état métallique par l'ébullition.

ne solution aqueuse d'acide parellique, additionnée de chlo- d'or, ne s'altère pas par l'ébullition; mais le sel se réduit len- nt au contact d'une solution d'acide parellique dans la po-

sel de baryte de l'acide parellique est un composé blanc inso- dans l'eau. On l'obtient en traitant l'acide parellique par de baryte. Le même composé se précipite sous la forme de petites aiguilles par le mélange d'une solution de chlorure de m avec une solution ammoniacale d'acide parellique. Le pré- se dissout à chaud dans l'eau de baryte; la solution ne pré- plus d'acide parellique par les acides minéraux, mais elle e peu à peu de petits cristaux octaédriques. Si l'on main- longtemps en ébullition la solution barytique, elle jaunit et ipite du carbonate de baryte.

sel de cuivre est un précipité vert jaunâtre.

sel de plomb, $C^{16}H^{5}PbO^{8}$ (?), se précipite en grande quantité, la forme de flocons blancs, par le mélange d'une solution al- que d'acide parellique avec une solution alcoolique d'acétate lomb neutre. Il a donné à l'analyse :

	Schunck.	Calcul.
Carbone.	37,86	38,4
Hydrogène. . . .	2,73	1,7
Oxyde de plomb.	33,72	39,8

On remarque que la composition calculée est fort éloignée des nbres obtenus à l'analyse.

Le sous-acétate de plomb précipite abondamment la solution coolique de l'acide parellique.

§ 2029. *Roccellinine* [1]. — Suivant M. Stenhouse, le *Rocc tinctoria* du cap de Bonne-Espérance contient deux corps crist sables : l'un, appelé par ce chimiste *acide béta-orsellique*, pa être identique à l'acide lécanorique (§ 2013); l'autre, cont dans le lichen en plus grande quantité, a reçu le nom de *rocc nine*.

Pour préparer cette dernière substance, on fait bouillir avec l'alcool le produit gélatineux, obtenu en précipitant par l'a chlorhydrique l'extrait du lichen traité par la chaux; l'acide b orsellique se transforme alors en orsellate d'éthyle, tandis qu roccellinine ne s'altère pas. On traite ensuite par l'eau bouill qui dissout tout l'éther orsellique, tandis que la rocellinine re l'état insoluble.

La roccellinine cristallise dans l'alcool bouillant en aig soyeuses; elle se dissout à peine à froid dans l'alcool et l'éther.

Elle a donné à l'analyse :

	Stenhouse.		$C^{16}H^{6}O^{6}$	$C^{36}H^{16}O^{14}$
Carbone. . .	62,67	62,44	64,0	62,8
Hydrogène.	4,90	4,65	4,0	4,7
Oxygène. .	»	»	32,0	32,5
			100,0	100,0

Les alcalis fixes et l'ammoniaque dissolvent aisément la ro linine; les solutions ne se colorent pas à l'air. Elle ne s'attaq par la baryte ni par la potasse bouillante.

Elle ne précipite pas les solutions métalliques. L'acide nitr la convertit à chaud en acide oxalique.

§ 2030. Acide évernique, $C^{36}H^{16}O^{14}$ (?). — Cet acide, ho logue de l'acide lécanorique, a été extrait par M. Stenhous l'*Evernia Prunastri* [2]. Ce lichen fut traité par la chaux, d'apr méthode indiquée plus haut pour l'extraction de l'acide léc rique; la solution, neutralisée par l'acide chlorhydrique, donn

[1] Stenhouse (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVIII, 60.

La roccellinine n'est peut-être qu'un produit de décomposition de l'acide l rique (béta-orsellique).

[2] Suivant MM. Rochleder et Heldt, l'*Evernia Prunastri* contiendrait de l'acid nique. Mais M. Stenhouse est d'avis que ces chimistes n'ont pas eu entre les le véritable lichen de ce nom.

ant précipité jaune floconneux qu'on traita à chaud par l'al-
rès-faible, sans faire bouillir, jusqu'à ce que les deux tiers
n en fussent dissous. Les solutions se prirent par le refroi-
ent en une masse de petits cristaux jaunâtres d'acide éver-
On les fit recristalliser dans l'alcool faible. La partie non
te par l'alcool se composait d'acide usnique, qui, pour se dis-
, exige de l'alcool concentré[1].

ide évernique se présente sous la forme de petits cristaux
nts, insolubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'al-
t l'éther. Les solutions rougissent le tournesol. Il est sans
ni saveur. Il ne perd pas de son poids à 100°.

donné à l'analyse :

	Stenhouse.		$C^{34}H^{16}O^{14}$	$C^{36}H^{18}O^{14}$
Carbone. .	61,63	61,61	61,44	62,2
Hydrogène.	5,00	5,16	4,82	5,2
Oxygène. .	»	»	33,74	32,6
			100,00	100,0

onne par la distillation sèche un huile empyreumatique et de
ie. Sa solution ammoniacale prend peu à peu à l'air une cou-
ouge foncée. Il ne prend par le chlorure de chaux qu'une très-
teinte jaune.

sel de potasse s'obtient en dissolvant l'acide évernique dans
asse, et en faisant passer dans la solution un courant de gaz
nique; il se dépose ainsi de petits cristaux soyeux qu'on fait
liser dans l'alcool faible. Ce sel renferme :

	Stenhouse.		$C^{34}H^{15}KO^{4}$	$C^{36}H^{17}KO^{4}$.
Carbone. .	55,82	55,28	55,14	56,2
Hydrogène.	4,39	4,30	4,06	4,4
Potasse. . .	12,30	12,30	12,70	12,2

sel de baryte s'obtient comme le sel de potasse; il est peu
e dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool faible, et s'ob-
ous la forme de petits cristaux prismatiques. Il renferme :

	Stenhouse.		$C^{34}H^{15}BaO^{4}$	$C^{36}H^{17}BaO^{4}$.
Carbone. .	50,30	50,31	49,95	52,3
Hydrogène.	4,10	3,96	3,91	4,1
Baryte. . .	18,30	18,35	18,66	18,4

§ 2031. M. Stenhouse[1] a donné le nom d'*acide gyrophoriq* une substance que ce chimiste a extraite de quelques lichens (*rophora pustulata* et *Lecanora tartarea*) qu'on récolte en gra quantité en Norwége pour la fabrication de l'orseille. Cette su tance pourrait bien n'être que de l'acide évernique ou de l'acide canorique.

M. Stenhouse mit les lichens en macération avec de l'eau, et p cipita ensuite l'extrait par l'acide chlorhydrique; il obtint a une matière gélatineuse qui fut traitée par l'alcool absolu e charbon animal. Elle se déposa alors sous la forme de petits melons sans saveur ni odeur, presque insolubles dans l'eau, m bouillante, très-peu solubles dans l'éther et l'alcool, et plus s bles dans l'alcool bouillant. La solution ne réagit pas sur le t nesol.

La capacité de saturation de cet acide gyrophorique est t faible, car l'addition de la plus petite quantité d'ammoniaque de potasse communique à sa solution une réaction alcaline. Bo avec un excès d'alcali ou de terre alcaline, il se transforme en cine, en même temps qu'il émet de l'acide carbonique. Si on n fait bouillir qu'avec très-peu d'alcali, il se décompose en don une autre matière, plus acide, plus soluble dans l'eau, et aut ment cristallisée.

L'acide gyrophorique se dissout à peine dans l'ammoniaq Abandonné à l'air avec un excès d'ammoniaque, il se conver lentement en une substance pourpre.

Il a donné à l'analyse :

	Stenhouse.		
Carbone. . . .	60,81	61,16	61,12
Hydrogène. .	4,90	5,20	5,0
Oxygène. . . .	»	»	»

Lorsqu'on le fait bouillir pendant quelques heures avec de l'al cool fort, il donne un éther solide, qui présente les caractères d

[1] STENHOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXX, 218.

e et de l'éverninate d'éthyle. Cet éther a donné à l'a-

	Stenhouse.		Orsellate d'éthyle.	Éverninate d'éthyle.
:arbone. .	61,33	61,31	61,23	62,86
lydrogène.	6,31	6,19	6,12	6,67
)xygène. .	»	»	32,65	30,47
			100,00	100,00

2. *Acide éverninique*, $C^{18}H^{10}O^{8}$. — Quand on dissout l'a-
·nique dans un léger excès de potasse et qu'on fait bouillir
quelque temps, qu'on neutralise le liquide par du gaz car-
et qu'on évapore à concentration, il se dépose des cris-
illetés du sel de potasse d'un acide semblable à l'acide
e. On les lave à l'alcool froid, on les dissout dans l'eau
ıt fort solubles, et l'on décolore la solution par du charbon
La baryte convient encore mieux à cette préparation que
e.

ution aqueuse du sel ainsi obtenu donne, par l'acide
lrique, des flocons blancs qui se déposent dans l'eau bouil-
cristaux soyeux.

·mation de cet acide est accompagnée de celle de l'orcine,
e d'après l'équation suivante :

$$:^{36}H^{16}O^{14} + 2\,HO = C^{2}O^{4} + C^{18}H^{10}O^{8} + C^{14}H^{8}O^{4}.$$

éverniqne. Ac. éverniniq. Orcine.

e éverninique est sans saveur ni odeur; il est peu soluble
u froide, mais assez soluble dans l'eau bouillante. Il est
ble dans l'alcool et l'éther. Ses solutions rougissent le
l. Chauffé dans un tube, il dégage une odeur agréable, et
n sublimé cristallin. Il ne perd pas de son poids à 100°.
ınné à l'analyse[1].

	Stenhouse.		$C^{18}H^{10}O^{8}$.
Carbone. . .	59,25	59,48	59,34
Hydrogène. .	5,78	5,66	5,49
Oxygène. . .	»	»	35,17
			100,00

donne pas d'orcine quand on le fait bouillir avec de la
Sa solution ammoniacale ne se colore pas en rouge par le
l'air.

[1] position de l'acide éverninique est la même que celle de l'acide vératrique

Le *sel de baryte* cristallise en prismes durs, groupés en éve contenant de l'eau de cristallisation.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc contenant :

	Stenhouse.	$C^{18}H^{9}AgO^{8}$.
Carbone.	37,12	37,37
Hydrogène.	3,22	3,12
Oxyde d'argent. . .	40,00	40,13

L'*éverninate d'éthyle*, $C^{18}H^{9}(C^{4}H^{5})O^{8} = C^{22}H^{14}O^{8}$, s'obtient e sant bouillir, pendant quelques heures, l'acide évernique av l'alcool, ou bien aussi en dissolvant cet acide dans l'alcool, tant quelques fragments de potasse, faisant bouillir pendant que temps, et saturant par un courant de gaz chlorhydriqu liquide concentré dépose alors des cristaux prismatiques qu'on à l'eau pour les faire cristalliser ensuite dans l'alcool. Cet éth sans saveur ni odeur, insoluble dans l'eau, très-soluble dans cool et l'éther. Il fond à 56°; il est insoluble dans l'ammonia avec laquelle il ne donne pas de matière colorante rouge; il pas sur le chlorure de chaux. Il se dissout aisément dans la po caustique; la solution ne donne pas d'orcine par l'ébullition.

Il renferme :

	Stenhouse.		Calcul.
Carbone. . .	63,07	62,94	62,86
Hydrogène. .	7,15	6,93	6,67
Oxygène. . .	»	»	30,47
			100,00

M. Stenhouse n'a pas réussi à produire cet éther en tra directement l'acide éverninique par l'alcool absolu et l'acide c hydrique.

Orcines, produits de métamorphose des acides des lichens.

§ 2033. ORCINE[1], ou alpha-orcine, $C^{14}H^{8}O^{4} + 2$ aq. — substance, découverte par Robiquet dans la *Variolaria deal*

[1] ROBIQUET (1829), *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLII, 245; LVIII, 320, *de Pharm.*, juin et août 1835. — DUMAS, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVII et *Journ. f. prakt. Chem.*, XVI, 422. — SCHUNCK, *Ann. der Chem. u. Pharm.* 157. STENHOUSE, *ibid.*, LXVIII, 93 et 99. — GERHARDT, *Compt. rend. des tr Chim.* 1845, p. 287.— LAURENT ET GERHARDT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] 315. STRECKER, Ann. der Chem. u. *Pharm.*, LXVIII, 108.

it exister toute formée dans plusieurs lichens, cependant elle rme le plus souvent par la métamorphose des acides de l'or-e, notamment par l'action de la chaleur ou des alcalis sur l'a-lécanorique, l'acide érythrique et l'acide évernique.

our extraire l'orcine, Robiquet épuise la variolaire par l'alcool illant, laisse refroidir l'extrait, décante la liqueur après qu'il st déposé des cristaux, évapore à siccité cette liqueur, et reprend isidu par l'eau bouillante. La solution aqueuse, étant concentrée nsistance de sirop, dépose, au bout de quelques jours, des cris-colorés d'orcine, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations l'eau et par le charbon animal.

ivant M. Schunck, l'orcine s'obtient à l'état de parfaite pureté l'ébullition d'une solution d'acide lécanorique dans la baryte tique; on sépare le carbonate à l'aide du filtre, et l'on évapore istallisation. Les cristaux sont ordinairement colorés; on les fie en les faisant bouillir avec de l'alumine ou de l'oxyde de qui s'empare de la matière colorante. On peut aussi soumettre ine à la distillation; cependant les cristaux conservent toujours teinte jaune ou rougeâtre.

a meilleure manière de préparer l'orcine en grande quantité iste, selon M. Stenhouse, à faire bouillir pendant quelques es l'extrait calcaire d'une des variétés de *Roccella* ou de *Le-ra*, et de le réduire jusqu'au quart environ. Puis on précipite aux par un courant de gaz carbonique, on filtre et l'on éva-à siccité par un feu modéré, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il reste irop épais d'orcine fondue. On fait bouillir ce résidu avec de ol concentré, et l'on abandonne à cristallisation. On exprime du papier buvard les cristaux encore fort colorés en rouge, et es fait dissoudre dans l'éther anhydre. La solution filtrée ie, par l'évaporation, de gros prismes qu'on purifie par de elles cristallisations dans l'éther.

orcine pure cristallise en prismes incolores du système mo-nique[1]. Forme observée, ∞ P. ∞ P ∞. — P ∞, quelquefois o P. Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P, dans le plan de la dia-le droite et de l'axe principal, = 102° 24; ∞ P ∞ : o P = 7'; ∞ P ∞; — P ∞ = 136°16'. Clivage parallèle à ∞ P ∞. Les

[1] BRANT ET GERHARDT, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3], XXIV, 317. — MILLER, *er Chem. u. Pharm*, LXVIII, 99.

cristaux sont fort solubles dans l'eau et l'alcool; ils se dissolvent également dans l'éther. La solution aqueuse est neutre aux papiers; elle possède une forte saveur sucrée, assez répugnante; les cristaux qu'elle dépose contiennent 2 atomes (12,67) p. c. d'eau de cristallisation, qui se dégagent entièrement dans le vide sur l'acide sulfurique, ou par la dessiccation au bain-marie. L'éther absolu dépose l'orcine à l'état anhydre.

L'orcine hydratée fond déjà au-dessous de 100° en dégageant son eau de cristallisation. Chauffée brusquement à 290°, l'orcine anhydre distille sous la forme d'une liqueur sirupeuse qui attire peu à peu l'humidité de l'air et devient alors cristalline. Chauffée doucement dans des vases plats, elle peut être sublimée sous forme d'aiguilles. La densité de la vapeur d'orcine a été trouvée égale à 5,7 (Dumas).

Composition de l'orcine cristallisée :

	Dumas.	Will.	Schunck.	Stenhouse.	$C^{14}H^8O^4 + 2H^2O$
Carbone. . . .	57,4	58,4	59,6	55,90	59,15
Hydrogène. . .	6,8	6,8	7,2	6,82	7,04
Oxygène. . . .	»	»	»	»	33,81
					100,00

Composition de l'orcine anhydre :

	Robiquet.	Dumas.	Schunck.	Stenhouse.		$C^{14}H^8O^4$.
Carbone. . .	67,7	66,6	67,8	68,28	67,80	67,74
Hydrogène. .	6,8	6,5	6,6	6,60	6,52	6,45
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	25,81
						100,00

La solution de l'orcine n'est pas précipitée par le bichlorure de mercure, l'acétate de plomb neutre, le sulfate de cuivre, la gélatine, le tannin. Mais elle est précipitée par le sous-acétate de plomb; de même, elle donne avec le perchlorure de fer un précipité rouge foncé, tirant sur le noir; l'ammoniaque détruit cette teinte. Le nitrate d'argent n'en est pas altéré à l'ébullition; mais, si l'on y ajoute de l'ammoniaque, il y a réduction. Le chlorure d'or en est également réduit, surtout à chaud.

Le contact de l'air rougit peu à peu l'orcine, surtout sous l'influence solaire.

L'acide nitrique dissout l'orcine; si l'on chauffe, il se développe des vapeurs nitreuses, et la liqueur rougit en séparant une matière résinoïde, soluble dans l'alcool et dans les acides. Ce produit donne de l'acide oxalique par l'action prolongée de l'acide nitrique.

[1] Ce chiffre ne correspond qu'à 3 volumes de vapeur; 4 volumes exigeraient le chiffre 5,13. Il est probable que l'expérience a été faite à une température trop basse.

Lorsqu'on chauffe l'orcine avec une solution de bichromate de ase, elle donne une matière brune; cette décomposition est s prompte par l'addition de l'acide sulfurique.

La solution du chlorure de chaux colore l'orcine en violet foncé; le teinte brunit peu à peu, et finit par devenir jaune.

Additionnée de soude ou de potasse caustique, la solution euse de l'orcine attire vivement l'oxygène, en se colorant en ge ou en brun.

L'ammoniaque gazeuse est absorbée en grande quantité par l'or-e, mais le gaz s'en dégage de nouveau à l'air. Si l'on place de cine sous une cloche, à côté d'une dissolution d'ammoniaque, devient peu à peu d'un brun foncé. Il se produit ainsi de l'or-ne (§ 2036).

e chlore décompose aisément l'orcine en dégageant de l'acide rhydrique; il se forme ainsi une matière cristalline, soluble s l'eau bouillante et dans l'alcool, où elle cristallise en aiguilles olores. Ce produit fond à environ 59°, se dissout dans les alcalis, volatilise en partie sans décomposition. Il paraît renfermer les ents de l'orcine, avec substitution du chlore à un certain bre d'atomes d'hydrogène. La formation de cette *chlororcine* accompagnée de celle d'une substance résinoïde de couleur ée, dont il est difficile de purifier la chlororcine. Celle-ci précipite qu'à chaud la solution alcoolique du nitrate d'argent. e brome donne avec l'orcine une combinaison (§ 2035) sem-ble à la chlororcine; l'iode n'attaque pas l'orcine.

§ 2034. La *combinaison plombique* de l'orcine paraît renfermer $H^6Pb^2O^4$, 2 PbO. On l'obtient sous la forme d'un précipité blanc précipitant l'orcine par le sous-acétate de plomb, ou l'orcine due légèrement ammoniacale par le nitrate de plomb. Elle a né à l'analyse :

	Dumas.			Schunck.		Calcul.
Carbone.	15,14	15,52	14,93	14,50	13,31	15,16
Hydrogène. . . .	1,18	1,14	1,11	1,20	1,17	1,08
Oxyde de plomb.	79,60	79,95	80,34	79,94	79,68	80,86

L'orcinate de plomb rougit peu à peu pendant les lavages.

§ 2035. La *bromorcine*[1], $C^{14}H^5Br^3O^4$, s'obtient par l'action du ome sur l'orcine.

[1] LAURENT et GERHARDT (1848), *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 317. — STENSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVIII, 96.

Le brome attaque vivement l'orcine, déjà à froid, en dégag beaucoup d'acide bromhydrique; le produit, fluide d'abor solidifie par l'évaporation de l'excès de brome. On le fait re talliser dans l'alcool faible; on l'obtient ainsi sous la form belles aiguilles soyeuses. Ce corps a donné à l'analyse :

	Laurent et Gerhardt.	Stenhouse.			Calcul
Carbone. . .	23,1	23,60	23,64	23,44	23,27
Hydrogène. .	1,7	1,55	1,60	1,54	1,39
Brome. . . .	66,0	66,34	66,50	66,33	66,47
Oxygène. . .	»	»	»	»	8,87
					100,00

La bromorcine est très-fusible, et se prend, par le refroidi ment, en une masse radiée. Elle est insoluble dans l'eau, très luble dans l'alcool et l'éther. Soumise à l'action d'une cha élevée, elle se décompose en émettant du gaz bromhydrique, dis qu'il distille une huile qui se concrète par le refroidissem il reste beaucoup de charbon. La potasse, versée sur la bromorc la colore en brun violacé très-foncé; puis, quand on étend d' le tout se dissout avec une couleur rouge brunâtre. L'ammo que ne produit pas cette coloration. Les acides décolorent la lution potassique.

§ 2036. *Orcéine*[1], $C^{14}H^7NO^6$ (?). — Ce corps est renfermé d l'orseille du commerce, à l'état de mélange avec d'autres m tières colorantes semblables[2]. Il est le produit de l'action simu tanée de l'air et de l'ammoniaque sur l'orcine :

$$\underset{\text{Orcine.}}{C^{14}H^6O^4} + NH^3 + O^4 = \underset{\text{Orcéine.}}{C^{14}H^7NO^6} + 2\,HO.$$

Séparément, l'oxygène et l'ammoniaque ne modifient pas sen blement l'orcine, mais il n'en est plus de même lorsque ces de agents ensemble la rencontrent en présence de l'eau ; dans ce d

[1] Robiquet, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLII, 245. *Journ. de Pharm.*, juin 18 — Dumas, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXVII, 145. — Kane, *Ann. de Chim. et Phys.*, II, 1. — Laurent et Gerhardt, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIV, 320.

[2] Suivant M. Kane, la pâte de l'orseille contient, outre l'orcéine (orcéine β), deux tres substances rouges semblables, l'*azoérythrine* (carbone, 38,8; hydrog., 5,70), l'*orcéine* α (carbone, 63,32; hydrog., 6,11), ainsi qu'une substance pourpre, semi-fl l'*acide érythroléique* (carbone, 64,70; hydrog., 9,33). Il me paraît inutile de rappor plus de détails sur ces matières, les expériences du chimiste anglais étant trop inco plètes et manquant entièrement de contrôle.

ı cas, l'orcine incolore se transforme en orcéine colorée, qui ı combinée avec l'ammoniaque.

our préparer cette matière colorée, on met de l'orcine en pou- dans une petite capsule qu'on place sur un verre à pied con- nt un peu d'ammoniaque concentrée, et l'on recouvre le : d'une cloche. L'orcine se colore ainsi dans l'espace de 24 res; on dissout le produit dans l'eau, et on y verse de l'acide ique, qui en précipite l'orcéine à l'état de flocons. Il ne fau- t pas prolonger trop longtemps le contact de l'orcine avec moniaque et l'air, car, dans ce cas, l'orcéine se transformerait en matière brune.

'orcéine est d'une belle couleur rouge; elle est peu soluble ı l'eau, qu'elle colore toutefois, et d'où elle est entièrement ipitée par l'addition d'un sel neutre. Elle est fort soluble ı l'alcool, qu'elle colore en écarlate, et d'où l'eau la précipite. est à peine soluble dans l'éther. Elle se dissout aisément dans otasse et dans l'ammoniaque, en donnant une belle liqueur, qui ourpre comme l'orseille ordinaire, et d'où l'on peut extraire la ière colorante par une addition de sel commun.

es solutions alcalines de l'orcéine donnent, avec les sels mé- iques, des laques pourpres différemment nuancées, et qui per- t beaucoup de leur éclat par la dessiccation.

omposition de l'orcéine :

	Dumas [1].	Kane.			$C^{14}H^7NO^6$.
Carbone. . .	55,1	54,5	54,2	53,8	54,8
Hydrogène. .	5,2	5,4	5,1	4,9	4,5
Azote.	7,9	»	»	»	8,9
Oxygène. . .	»	»	»	»	31,8
					100,0

oumise à la distillation sèche, l'orcéine dégage de l'ammo- ique.

Une solution ammoniacale d'orcéine, rendue légèrement acide r l'acide chlorhydrique, se décolore parfaitement si l'on y ige un morceau de zinc; mais elle reprend bientôt sa couleur ge au contact de l'air; si l'on y ajoute ensuite de l'ammoniaque, e produit un abondant précipité blanc (*leucorcéine*), qui de-

[1] L'analyse de M. Dumas a été faite sur de l'orcéine préparée directement avec l'or- ; les analyses de M. Kane se rapportent à de l'orcéine (orcéine β) extraite de l'or- e. Les deux matières ont été séchées à 100°.

Le brome attaque vivement l'orcine, déjà à [illegible] dra[illegible] beaucoup d'acide bromhydrique; le produ[illegible] de l'[illegible] solidifie par l'évaporation de l'excès de br[illegible] uge [illegible] talliser dans l'alcool faible; on l'obtie[illegible] belles aiguilles soyeuses. Ce corps a d[illegible] orcéine [illegible] e la matiè[illegible] [illegible]ce jaune-bru[illegible] [illegible]uble dans l'alco[illegible] [illegible]lable produit :

	Laurent et Gerhardt.	
Carbone. . .	23,1	23,6
Hydrogène. .	1,7	»
Brome. . . .	66,0	[illegible]
Oxygène. . .	»	

	Expérience.	
[illegible] .	40,35	39,82
[illegible] . . .	4,38	4,31
[illegible]	27,00	26,00

La bromorcine est tr[illegible] ment, en une masse r[illegible] [illegible] matière analysée ait été pure. luble dans l'alcool [illegible] [illegible]*ante du tournesol*[1]. — Les mèr[illegible] élevée, elle se déco[illegible] dis qu'il distille u[illegible] *tinctoria*) qui servent à la fab[illegible] il reste beaucou[illegible] [illegible]si le tournesol bleu en pains, ave[illegible] la colore en b[illegible] [illegible]es papiers réactifs. Il résulte des [illegible] le tout se di[illegible] [illegible] couleur bleue se développe dans les que ne pr[illegible] [illegible] les principes qu'ils renferment se[illegible] lution po[illegible] [illegible] d'un carbonate alcalin : sous l'influ[illegible] § 203 [illegible] ammoniaque, les lichens tinctoriaux ne l'orseil[illegible] [illegible], mais, si à l'influence de ces deux a[illegible] tières [illegible] d'un carbonate alcalin soluble, les lich[illegible] tané[illegible] [illegible] temps une altération toute différ[illegible] [illegible] fermentation, au lieu d'être rouge ou v[illegible] [illegible]ent bleu. Cette coloration est due à la c[illegible] [illegible] matière colorante avec l'alcali[2]; car, con[illegible]

[illegible] *Chim. et de Phys.*, [3] II, 129. — GÉLIS, *Revue sc*[illegible] [illegible]*n. de Pharm.*, XIV, 538. — DESFOSSES, *ibid.*, XIV, 48[illegible] [illegible] qu'on obtient par l'incinération des pains de tournesol [illegible] du carbonate de potasse. Suivant M. Gélis, on y trou[illegible] [illegible] n'ont joué aucun rôle dans la production du tourneso[illegible] [illegible]ble de carbonate de chaux ou de sulfate de chaux. [illegible]ement ces deux substances pour absorber une partie d[illegible] [illegible], et pour donner à la masse la consistance nécessaire; [illegible] opération, ajoutent-ils une petite quantité de chaux déli[illegible] [illegible] les dernières traces d'ammoniaque. Les cendres du tourn[illegible] [illegible], de la silice, des traces d'oxyde de fer, d'acide sul[illegible] [illegible], etc.

tournesol[1], c'est-à-dire qu'en s'em-
liberté la matière colorante du
comme celle de l'orseille;
éine) ne donne pas de

nts fort incomplets sur la
t probable cependant que les
ar dérivent directement de l'or-
it de l'orseille (l'orcéine).
urnesol l'existence de trois ou quatre
constituent des acides faibles et qu'on
ivante : on épuise par l'eau bouillante les
dre; on obtient ainsi un résidu insoluble, d'un
qui renferme la plus grande partie de la matière
e délaye dans l'eau et on le traite par un léger excès
nydrique; il se forme ainsi des flocons rouges qu'on
près les avoir lavés. Ces flocons sont d'abord épuisés
bouillant; les extraits alcooliques sont évaporés à sic-
-marie, et le résidu est mis en digestion avec de l'éther.
charge d'une matière (*érythroléine*) semi-fluide, d'un
e, et se dissolvant dans l'ammoniaque avec une teinte
partie soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther,
ne autre matière (*érythrolitmine*), en grains cristallins,
rouge foncé, se colorant en bleu par la potasse, et
ec l'ammoniaque une combinaison bleue insoluble dans
la partie insoluble dans l'alcool et l'éther, fort peu
s l'eau, représente une troisième matière colorante (*azo-*

nombre de sels réputés neutres (sels de cuivre, de zinc, d'alumine, etc.)
ournesol à la manière des acides. *Cette réaction s'observe particulière-*
sels métalliques qui ont une tendance à former des sous-sels. Si, par
et du sulfate de cuivre en présence du tournesol, celui-ci rougit, c'est-à-
e colorant dont il se compose devient libre, tandis que l'alcali avec lequel
été combiné s'unit à une quantité correspondante d'acide sulfurique : il
e ainsi du sous-sulfate de cuivre, du sulfate à base d'alcali, et de l'acide
libre.

si un certain nombre de sels réputés neutres (chromate de potasse, phos-
e, etc.) dont la solution ramène au bleu le tournesol rouge. *Ce carac-*
té aux sels neutres qui passent aisément à l'état de sur-sels ou sels
exemple, on met du chromate de potasse neutre en présence du tour-
elui-ci bleuit, parce que l'acide colorant dont il se compose se combine
de l'alcali en formant un sel bleu, et que le chromate neutre de potasse
tat de bichromate.

litmine) brun-rouge, amorphe, se dissolvant dans l'ammonia avec une couleur bleue, et donnant des laques bleues ou violac L'extrait bleu qu'on obtient par le traitement du tournesol à l' bouillante ne renferme qu'une quantité de matière colorante c parativement très-faible, le plus souvent composée d'azolitm mêlée quelquefois avec une substance[1] non azotée (*spani mine*).

[1] Il me paraît inutile de rapporter les formules que M. Kane attribue aux matiè lorantes du tournesol, ces formules manquant entièrement de contrôle.

Voici les résultats analytiques (calculés avec l'ancien poids atomique du carbo

	Érythroléine.	Erythrolitmine.		Azolitmine.		Spaniolitmine.
Carbone. .	74,27	55,78	55,3	49,50	50,05	44,54
Hydrogène.	10,68	8,69	8,1	5,35	5,52	3,11

De ces quatre substances, l'*azolitmine* seule est azotée. M. Kane n'en a dosé l que par le procédé qualitatif (l'expérience lui a donné des rapports de N : C riant entre 1 : 17,3 et 1 : 18,3).

L'azolitmine paraît constituer la partie essentielle du tournesol.

Il est à remarquer que sa composition est assez rapprochée de la formule C^{14} (carbone, 49,6; hydrogène, 4,1; azote, 8,2), d'après cette formule, l'azolitmine merait 2 atomes d'oxygène de plus que l'orcéine, et dériverait de l'orcine en verta quation suivante :

$$\underset{\text{Orcine.}}{C^{14}H^6O^4} + NH^3 + O^6 = \underset{\text{Azolitmine.}}{C^{14}H^7NO^8} + 2\,HO.$$

Si les rapports que je signale sont exacts, on s'expliquerait le rôle des carbon calins dans la production du tournesol, en admettant que ces agents activent l'a tion de l'oxygène par l'orcine soumise à l'influence de l'air et de l'ammoniaq manière à produire un corps plus oxygéné que l'orcéine. On sait avec quelle énerg taines matières organiques (l'hématine, le tannin, l'acide gallique, l'acide pyrogal attirent l'oxygène de l'air, lorsqu'elles se trouvent en présence des alcalis.

Il y aurait de l'intérêt à examiner si l'on n'obtiendrait pas du tournesol en donnant au contact de l'air une solution d'orcéine dans un carbonate alcalin.

Les *azolitmates de baryte et de chaux* sont bleus.

L'*azolitmate de plomb*, d'un beau violet quand il est récemment préparé, d bleu par la dessiccation à 120°. Il paraît renfermer $C^{14}H^6PbNO^8$, PbO; du moi donné à l'analyse :

	Kane.	Calcul.
Carbone.	19,4	21,8
Hydrogène.	2,0	1,5
Oxyde de plomb. .	59,4	58,3

L'*azolitmate d'étain* est une laque d'un beau violet.

Dans une note (*Compt. rend. de l'Acad.*, IX, 656, et *Ann. der Chem. u. Ph* XXXVI, 324) antérieure au mémoire auquel nous avons emprunté les faits précé M. Kane admet que le tournesol du commerce renferme trois acides particulier *cide érythroléique* (érythroléine?) semi-fluide, presque insoluble dans l'eau, s luble dans l'alcool et l'éther; l'*acide litmique* (azolitmine?) soluble dans l'eau, luble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; l'*acide litmylique* (érythrolitmine soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau et l'éther. Ces acides sont ne ment rouges, et bleuissent par les alcalis. La partie du tournesol soluble dans l l'alcool se compose de litmate de potasse et d'ammoniaque; la partie insoluble

ici un autre procédé d'extraction indiqué par M. Gélis. On
e le tournesol par l'eau, puis on fait bouillir le résidu dans une
dissolution de potasse ou de soude caustique ; on réunit toutes
queurs, et on les précipite par le sous-acétate de plomb. Si la
ution est suffisamment alcaline, la liqueur est entièrement
orée, et le précipité est d'un beau bleu. On lave par décanta-
usqu'à ce que le précipité, qui est insoluble dans l'eau chargée
ls, mais un peu soluble dans l'eau pure, commence à colorer
ueur ; alors on le décompose par un courant d'hydrogène sul-
Lorsque la décomposition est complète et que l'excédant
rogène sulfuré s'est évaporé par l'exposition du mélange à
on jette le tout sur un filtre, et l'on met la masse ainsi recueillie
gestion avec de l'eau ammoniacale pour en extraire la matière
nte. On verse ensuite de l'acide chlorhydrique ou sulfurique
la solution ammoniacale, et l'on rassemble sur un filtre les
s rouges qui se précipitent ; la liqueur filtrée contient une
ité très-faible d'une matière colorante α. Les flocons cons-
t la presque totalité de la matière colorée du tournesol. Si on
uise par l'éther, on obtient une liqueur orangée qui laisse
évaporation spontanée, un résidu d'un rouge éclatant, dans
on distingue un grand nombre de petits cristaux aiguillés.
oduit β est insoluble dans l'eau, mais l'alcool le dissout ai-
t ; les liqueurs alcalines le dissolvent en prenant une belle
e violette. La portion considérable qui n'a pas été dissoute
ther, étant reprise par l'alcool, se colore en rouge de sang ; la
on évaporée spontanément donne en grande quantité un
it γ, rouge pourpré à reflet doré, de la nuance la plus riche ;
suivant M. Gélis, la matière colorante la plus abondante dans
rnesol. Enfin le résidu insoluble dans l'eau, l'alcool et l'é-
contient le produit δ, qui est soluble dans les liqueurs alca-
et peut en être précipité par les acides. Les trois matières β,
paraissent contenir de l'azote.

s sels de chaux des trois acides, mélangés d'alumine, de sulfate de chaux et d'autres
es étrangères.

ne, suivant le même chimiste, on chauffe le litmate ou le litmylate de chaux, ou
acides du tournesol mélangés avec de la chaux ou du sulfate de chaux, il se
ne belle vapeur rouge qui se condense sous la forme de paillettes vert-rougeâtre,
solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. (Les acides seuls ne donnent pas
stance par l'action de la chaleur.) M Kane ne mentionne plus ce produit (*aléine*)
dans son mémoire.

Suivant M. Kane, les matières colorantes du tournesol perd leur couleur par l'effet des agents oxygénants, tels que l'hydrog sulfuré, le protochlorure d'étain ; mais elles la reprennent au cont de l'air.

§ 2038. Quant au *tournesol en drapeaux*[1] qu'on emploie po colorer les fromages de Hollande, les conserves, les liqueurs, e il est entièrement différent du tournesol en pains; il se prép dans le midi de la France (au Grand-Gallargues, dans le Gard) a la maurelle, espèce d'euphorbiacée (*Croton tinctorium*, L.). récolte, à cet effet, les fruits et les sommités de la plante, et l' en exprime le suc, dans lequel on trempe des lambeaux de t grossière, qu'on fait d'abord sécher, et qu'on expose ensuite émanations du fumier de cheval ou de mulet. Cette dernière o ration porte le nom d'*aluminadou*[2]. On retourne de temps en te les drapeaux, afin de déterminer une même coloration sur les d surfaces, et d'éviter surtout que la couleur bleue développée d bord ne se détruise par une exposition trop longue aux vapeurs fumier. Lorsque cet accident arrive, les drapeaux sont jaunâtr au lieu de présenter cette teinte d'un bleu franc qu'ils offre l'œil quand ils sont convenablement préparés. Après cette premi opération, le fabricant les fait sécher encore une fois, les imb de suc mélangé d'urine, et les étend finalement dans un end exposé au soleil et au vent.

Lorsque, suivant M. Joly, on soumet à une chaleur de 50 à les fruits de la maurelle, plongés dans un volume d'eau double leur, le liquide devient bientôt d'un bleu violet assez intense. L tement évaporé, il laisse déposer une substance résineuse d'un b bleu d'azur. L'infusion de cette matière prend une teinte ro jaunâtre par l'addition d'un acide; les alcalis ne la ramènent p au bleu, mais ne la font qu'un peu virer au vert. Cette couleur comporte donc autrement que celle du tournesol en pains, p paré avec les lichens.

Il résulte en outre des recherches de M. Joly, que le princi colorant de la maurelle se rencontre dans toutes les parties de l plante et à tous les âges; qu'il a son siége immédiat dans le tis

[1] Joly, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] VI, 111.

[2] Autrefois on suspendait les drapeaux, imbibés de suc de maurelle, au-dessus cuves remplies d'urine putréfiée, et dans lesquelles on jetait de la chaux vive, que de l'alun (de là sans doute le nom d'*aluminadou*).

ıhaire; qu'enfin, sous l'influence de la vie, il existe dans la plante
ıtat incolore, et qu'il peut devenir bleu, après la mort du vé-
ıl, par l'action de l'oxygène atmosphérique et d'une prompte
ıiccation.

2039. Béta-orcine [1], $C^{16}H^{10}O^{4}$(?). — Cette substance, qui paraît
homologue de l'orcine, se produit par l'action de la chaleur
l'acide usnique, ainsi que par l'ébullition de cette substance
: la potasse, la baryte ou la chaux caustique.

orsqu'on soumet l'acide usnique à la distillation sèche, il
ne un sublimé, ainsi qu'un liquide empyreumatique et un
ndant résidu de charbon. On traite tout le produit distillé par
ı, et l'on évapore à consistance de sirop. Le résidu dépose alors,
ɔout de quelques jours, des cristaux bruns de bêta-orcine,
ɔn purifie par le charbon animal et par des cristallisations dans
ool faible.

e traitement de l'acide usnique par les alcalis présente moins
antage pour la préparation de la bêta-orcine, attendu qu'une
ıde partie de la matière se résinifie par ces agents.

'après les déterminations de M. Miller, la béta-orcine cristal-
dans le système tétragonal; les cristaux possèdent beaucoup
lat, et ont souvent une belle dimension. Combinaison obser-
, ∞ P. P. $^1/_2$ P. oP. ∞ P∞ . P∞ . Inclinaison des faces, $^1/_2$ P :
= 130° 57′; P : oP = 113° 27′; P∞ : oP = 121° 31′; P :
= 156° 33′; $^1/_2$ P : ∞ P = 139° 3′; P∞ : ∞ P∞ = 148° 29′.
n'y découvre pas de clivage.

a bêta-orcine est assez soluble dans l'eau froide, moins toute-
que l'orcine. Elle se dissout aisément dans l'eau bouillante,
ɔol et l'éther. Elle a une saveur légèrement sucrée, et se com-
te avec les réactifs comme une substance indifférente. Elle se
lime sans altération, s'enflamme aisément, et brûle avec une
ıme fuligineuse.

échée dans le vide, elle a donné à l'analyse :

	Stenhouse [2].				$C^{16}H^{10}O^{4}$.
Carbone. . .	68,84	68,70	68,70	69,20	69,56
Hydrogène. .	7,32	7,22	7,36	7,50	7,24
Oxygène. . .	»	»	»	»	23,20
					100,00

Stenhouse (1848), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVIII, 104.
M. Stenhouse représente la bêta-orcine par les rapports $C^{38}H^{24}O^{10}$.

Les cristaux de la bêta-orcine ne perdent rien dans le vide s l'acide sulfurique; mais, si on les chauffe ensuite au bain-mar ils perdent beaucoup d'eau. Ils ne fondent pas encore à 10 (Une certaine quantité de bêta-orcine, ayant été chauffée au ba marie pendant 4 semaines, perdit près de 30 p. c. de son poid mais cette perte était due non-seulement à un dégagement d'e mais encore à une volatilisation considérable de substance.)

Avec l'ammoniaque, elle prend, dans l'espace de quelques m nutes, une belle coloration rouge. Cette coloration s'effectue bi plus vite qu'avec l'orcine.

Au contact de la potasse caustique ou carbonatée, elle don une belle matière pourpre.

Une solution de chlorure de chaux la colore immédiatement rouge de sang.

La solution de la bêta-orcine ne précipite pas le nitrate d'a gent pur ou ammoniacal, les sels de fer, les sels de baryte, sels de cuivre, l'acétate de plomb neutre. Elle donne avec le sou acétate de plomb un précipité abondant soluble dans un excès sous-acétate; ce précipité s'altère promptement en se colorant rouge foncé.

ACIDE MELLIQUE.

Syn : acide mellitique.

Composition : $C^8H^2O^8 = C^8O^6$, 2 HO.

§ 2040. Cet acide, découvert par Klaproth[1], se rencontre dans l nature, à l'état de mellate d'alumine (*mellite* des minéralogistes)

Pour le préparer, on pulvérise le mellate d'alumine, et on le tra à chaud par du carbonate d'ammoniaque; on fait bouillir jusqu expulsion de l'excédant du carbonate d'ammoniaque, et l'on pré cipite par de l'ammoniaque caustique l'alumine qui a pu rester dissoute à la faveur du mellate d'ammoniaque acide, produit par

[1] KLAPROTH (1799), *Allgem. Journ. der Chemie v. Scherer*, III, 461. *Beiträge*, III, 114. — VAUQUELIN, *Ann. de Chim.*, XXXVI, 203. — WOEHLER, *Ann. de Poggend.*, VII, 325; LII, 600, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVII, 263. — LIEBIG et WOEHLER, *Ann. de Poggend.*, XVIII, 161. — LIEBIG et PELOUZE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XIX, 252. — ERDMANN et MARCHAND, *Journ. f. prakt. Chem.*, XLIII, 12 — H. SCHWARZ, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 46. — ERDMANN, *Journ. f. prakt. Chem.*, LII, 432, et en extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXX, 281. — KARMROD, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXI, 164.

on. Après avoir filtré, on évapore à cristallisation le mellate niaque neutre. On purifie ce sel par de nouvelles cristalli- dans l'eau, en ayant soin d'y ajouter un peu d'ammoniaque, amener à l'état neutre le sel acide qui a pu se former. Fi- t on dissout dans l'eau le mellate d'ammoniaque, et on le e par de l'acétate de plomb; le précipité ayant été lavé, on npose par l'hydrogène sulfuré; on filtre et l'on concentre poration. On peut aussi précipiter le mellate d'ammo- par le nitrate d'argent et décomposer le précipité par de hlorhydrique (Woehler).

nt MM. Erdmann et Marchand, le précipité plombique de l'ammoniaque, qui reste combiné avec l'acide mellique liberté par l'hydrogène sulfuré. Il faut donc reprécipiter it par l'acétate de plomb, redécomposer le précipité par ène sulfuré, et répéter ces opérations jusqu'à ce que l'a- llique soit entièrement dépouillé d'ammoniaque.

tre procédé de purification consiste, d'après les mêmes chi- faire bouillir le mellate d'ammoniaque avec un excès d'eau e, à décomposer le mellate de baryte par la digestion avec excès d'acide sulfurique, à filtrer et à concentrer par l'é- on. On purifie les cristaux par de nouvelles cristallisations. nelin a proposé de décomposer le mellate d'alumine par le e de potasse, et de décomposer la liqueur filtrée par l'a- ique; mais les cristaux qu'on obtient ainsi constituent une ison de nitrate de potasse et de bimellate de potasse r).

le mellique cristallise en aiguilles blanches, très-acides, fort dans l'eau et l'alcool, et qui ne renferment pas d'eau de ation. Il est inaltérable à l'air, et fond par la chaleur.

osition de l'acide mellique cristallisé : $C^2H^2O^8$.

	Woehler.	Schwarz.	Calcul.
Carbone. . . .	42,38	42,15	42,11
Hydrogène . .	1,82	1,77	1,75
Oxygène . . .	55,80	56,08	56,14
	100,00	100,00	100,00

le mellique supporte une température assez élevée sans se oser. Quand on le soumet à la distillation sèche, il donne le pyromellique (§ 2047).

Les acides sulfurique et nitrique concentrés ne paraissent pas l'attaquer, même à l'ébullition.

Dérivés métalliques de l'acide mellique. Mellates.

§ 2041. L'acide mellique est bibasique. Les mellates neutres se représentent par la formule générale :

$$C^8M^2O^8 = C^8O^6, 2MO.$$

Lorsqu'on calcine les mellates au contact de l'air, il se développe une odeur aromatique qui rappelle celle de la coumarine et de l'huile d'ulmaire. De tous les mellates, le sel à base de cuivre donne, par la distillation sèche, le plus de produits volatils. (Voy. *Mellates de cuivre.*)

Mellates d'ammoniaque. — On en connaît deux.

α. *Sel neutre,* $C^8(NH^4)^2O^8 + 6$ aq. On l'obtient en mettant la mellite en digestion avec du carbonate d'ammoniaque. Il cristallise sous deux formes, probablement avec des proportions différentes d'eau de cristallisation; suivant M. Gustave Rose[1], les deux formes appartiennent au système rhombique, mais leurs angles sont fort différents.

Les cristaux α dérivent d'un octaèdre dont les trois axes sont entre eux : : $\sqrt{3}$,290 : $\sqrt{7}$,881 : 1. Combinaison observée, o P. ∞ P. ∞ $\breve{P}$ ∞. $\breve{P}$∞. $\breve{P}$ ∞. Inclinaison des faces, o P : P ∞ = 151°8'; o P : $\breve{P}$ ∞ = 160° 24'; ∞ P : ∞ P = 144° 16'; ∞ P : ∞ $\breve{P}$ ∞ = 122° 5'. Les faces ∞ $\breve{P}$∞ sont striées longitudinalement. Point de clivage parallèlement à o P.

Les cristaux β dérivent d'un octaèdre dont les trois axes sont entre eux : : $\sqrt{2}$,675 : $\sqrt{7}$,923 : 1. Combinaison observée, o P. P. ∞ P. ∞ $\breve{P}$ ∞. Inclinaison des faces, o P : P = 144° 44'; P : P = 146° 17'; P : ∞ P = 125° 16'; ∞ P : ∞ P = 119° 41'; ∞ P : ∞ P ∞ = 120° 9 ½'. Clivage parallèle à o P.

D'après l'analyse de MM. Erdmann et Marchand, les cristaux α renferment 6 atomes d'eau de cristallisation. Ils s'effleurissent lentement à l'air sec en perdant environ 2 at. d'eau. A 100°, les cristaux perdent 24, 1 p. c. d'eau, en même temps qu'une petite quantité d'ammoniaque. Les cristaux β s'effleurissent presqu'au moment où on les retire de leur eau-mère, en devenant opaques et

[1] G. Rose, *Ann. de Poggend.*, VII, 335.

quelquefois cependant ils conservent en partie leur bril-

nu pendant quelques heures à 150°, le sel dégage beaucoup l'ammoniaque, et se transforme en un mélange de para-044) et d'euchroate d'ammoniaque (§ 2045). Au delà de autre métamorphose commence, et la paramide se mé-s avec une substance amère.

'on chauffe le mellate d'ammoniaque dans une cornue à 50°, il passe de l'eau, chargée d'ammoniaque caustique et e; on voit se produire un sublimé vert bleuâtre, moitié nsi qu'une petite quantité d'un autre sublimé blanc et , tandis que la cornue retient un résidu noir composé de d'aiguilles jaunes brillantes et d'une matière acide so-s l'eau. Mis en digestion avec de l'ammoniaque, ce résidu e solution d'un vert-bleuâtre foncé, qui dépose par le re-nent quelques paillettes blanches; la solution précipite par lorhydrique une substance d'un vert-bleuâtre foncé, dif-ver. La liqueur chlorhydrique dépose ensuite de petits aunes, probablement identiques à la substance jaune et 'on observe dans le résidu noir.

tion concentrée du mellate d'ammoniaque ne s'altère pas, la chauffe pendant quelques heures dans un tube lampe. Portée à l'ébullition, au contact de l'air, elle perd oniaque et se transforme en un sel acide beaucoup plus

icide, ou trimellate d'ammoniaque, $2\,C^6H(NH^4)O^6$, C^6H^3 aq. On l'obtient en décomposant par l'hydrogène sul-llate de cuivre et d'ammoniaque. Il cristallise en prismes base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales. (Combi-servée, o P. ∞ P. ∞ P̆ ∞ . ∞ P̆ ∞ . Inclinaison des faces, ' = 122°).

staux renferment :

	Erdmann et Marchand.	Calcul.
Carbone	32,03	32,15
Hydrogène . . .	4,78	4,46
Azote.	6,30	6,25

s de potasse. — On en connaît deux.

neutre, $C^6K^3O^6 + 6$ aq. Il est isomorphe avec le sel d'am-

moniaque neutre. Combinaison observée par M. Naumann[1], o
∞ P. ∞ P̈ ∞ . Ṗ ∞ .P̈ ∞ . Inclinaison des faces, ∞ P : ∞ P = 11
∞ P : Ṗ ∞ = 151°; o P : P̈ ∞ = 160'; ∞ P ; ∞ P̈ ∞ = 123°
viron. Les cristaux sont efflorescents.

β. *Sel acide*, C^8HKO^8 + 4 aq. Par le refroidissement d'u
solution, dans l'eau chaude, de 1 at. de sel neutre et de 1 at. d
cide mellique, on obtient de gros prismes droits rhomboïdau
transparents, et dont les arêtes latérales et les arêtes terminal
portent souvent des troncatures. Ce sel est plus soluble dans l'e
que le sel neutre.

Lorsqu'on traite ce sel par l'acide nitrique, on obtient une co
binaison de *bimellate et de nitrate de potasse*, 4 C^8HKO^8, NO^5K +
6 aq.; celle-ci se forme aussi quand on mélange une dissolution co
centrée de mellate de potasse neutre avec de l'acide nitrique, sa
qu'il se forme un précipité, et qu'on chauffe ensuite le liquide
manière à redissoudre ce dernier. Le sel double cristallise alors p
le refroidissement en prismes hexagones terminés par un somm
dièdre (∞ P. ∞ P̈ ∞ . Ṗ ∞); il a une saveur acide et est peu solub
dans l'eau.

MM. Erdmann et Marchand font aussi mention d'un mellate
potasse acide (peut-être C^8HKO^8, $C^8K^2O^8$ + 12 aq.) qu'ils ont ob
servé, sous la forme d'une poudre cristalline, en ajoutant de l'acid
mellique à une solution concentrée de mellate neutre. Redissout
dans l'eau chaude, cette poudre a donné de larges cristaux nacré
contenant : carbone, 20,63 ; hydrogène, 2,74 ; potasse, 30,49.

Mellate de soude. — Ce sel s'obtient avec deux quantités d'eau
de cristallisation différentes. Le sel qui se dépose d'une solution
chaude et concentrée se présente en aiguilles contenant 32,81 p
c. = 8 atomes d'eau, qui se dégagent entièrement à 180° d'eau. La
solution du sel, saturée à froid, dépose, par l'évaporation spontanée
de gros cristaux striés appartenant au système triclinique, et con
tenant 38,88 p. c. = 12 atomes d'eau, qu'il perd à 160° (Erdmann
et Marchand).

Mellate de baryte, $C^8Ba^2O^8$ + 2 aq. — Lorsqu'on mélange des
solutions saturées de mellate d'ammoniaque et d'un sel de baryte
on obtient un précipité blanc et gélatineux, qui se prend au bout de
quelques temps en paillettes ; si les solutions sont fort étendues,
on obtient des aiguilles. L'acide mellique produit aussi des aiguil

[1] NAUMANN, *Journ. f. prakt. Chem.*, XLIII, 129

ıelques moments, dans la solution du chlorure de ba-
ellate de baryte qu'on obtient avec le mellate d'am-
:tient énergiquement un peu d'ammoniaque.

e strontiane. — Le précipité blanc que l'acide mellique
lans l'eau de strontiane, est soluble dans l'acide chlor-

: chaux. — L'acide mellique donne, avec l'eau de chaux,
blancs solubles dans l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on
nellate d'ammoniaque avec une solution de chlorure
il se produit d'abondants flocons blancs, qui, après la
, représentent des aiguilles soyeuses, contenant de l'eau
ıtion.

e magnésie, $C^8Mg^2O^8 + 12$ aq. — Lorsqu'on neutralise
ide mellique par du carbonate de magnésie, il se sé-
ıttes oléagineuses qui se troublent par le refroidisse-
'iennent cristallines au contact de l'air. Ce sel est peu
; l'eau ; il ne perd qu'à 120° toute son eau de cristalli-
ı1 p. c. = 12 atomes).

ıute de l'alcool à sa solution aqueuse, elle se trouble et
bout de quelque temps, de petits prismes contenant 14
,06 p. c.) d'eau de cristallisation (Karmrodt).

'alumine, $C^8Al^2O^8 + 12$ aq. $= 3\,C^8O^5, 2\,AlO^3 + 36$ aq.
osé se rencontre, en cristaux jaunes, de la couleur du
le nom de *mellite*), dans quelques bois bitumineux,
Thuringe et à Walchow en Moravie[1].

Haüy, les cristaux appartiennent au système tétragonal.
ns observées, P. ∞ P, oP. P. ∞ P, etc. Les faces P
rdinairement. Longueur de l'axe principal = 0,7453.
des faces, P : P formant les arêtes terminales = 118° 4';
nt les arêtes latérales = 93° 22'; P : ∞ P = 120° 58'.
arfait parallèlement à P.

ux sont translucides, et s'électrisent par le frottement;
ur spécifique est de 1,597.

nent 44,1 p. c. d'eau de cristallisation, qu'on parvient
l'une manière complète à une température voisine du
lition de l'acide sulfurique. Les alcalis caustiques l'at-
mettant de l'alumine en liberté. L'acide nitrique les

ourn. f. prakt. Chem., XXXVI, 52; XXXVIII, 321.

moniaque neutre. Combinaison observée par [illegible] antité
∞ P. ∞ P̈ ∞ . Ṗ ∞ .P̈ ∞ . Inclinaison des face[illegible] mentau[illegible]
∞ P : Ṗ ∞ = 151°; o P : P̈ ∞ = 160′; ∞ [illegible] ation de l'
viron. Les cristaux sont efflorescents. [illegible] aine et 48,0 P.

β. *Sel acide*, $C^8HKO^8 + 4$ aq. P[illegible] Woehler).
solution, dans l'eau chaude, de 1 at. [illegible] — Lorsqu'on sat[illegible]
cide mellique, on obtient de gros [illegible], il se sépare une po[illegible]
transparents, et dont les arêtes [illegible]s rectangulaires. L'eau
portent souvent des troncatures [illegible]olution chauffée à 50° ou
que le sel neutre. [illegible]des minéraux étendus, ainsi

Lorsqu'on traite ce sel par [illegible]sément le mellate de zinc. Ce
binaison de *bimellate et de* [illegible] atomes) qu'à 205°.
6 aq.; celle-ci se forme aus[illegible] à sa solution aqueuse, il se pré[illegible]
centrée de mellate de p[illegible] composés d'aiguilles microscopiques,
qu'il se forme un préci[illegible]ent et renfermant 23,36 p. c. = 6 a[illegible]
manière à redissoudr[illegible] déjà à 160°.
le refroidissement e[illegible] $C^8Ni^2O^8 + 16$ aq. — Lorsqu'on sature à c[illegible]
dièdre (∞ P. ∞ P̈ [illegible] mellique par du carbonate de soude, il se[illegible]
dans l'eau. [illegible]i-fluide de couleur verte, qui durcit au co[illegible]

MM. Erdmar[illegible] vitreuse. Ce sel est très-peu soluble dans l'[illegible]
potasse acide ([illegible] l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique étend[illegible]
servé, sous l[illegible] la moitié de son eau (8 atomes), et n'est entiè[illegible]
mellique à [illegible] après avoir été chauffé à 300°.
dans l'eau [illegible] *cobalt*, $C^8Co^2O^8 + 12$ aq. — Il se sépare sous la for[illegible]
contenan[illegible] brune et onctueuse, lorsqu'on sature à chaud l'ac[illegible]

Melle[illegible] par du carbonate de cobalt; si l'on agite ce produit a[illegible]
de cris[illegible]ette de verre, il se prend par le refroidissement en [illegible]
chaud[illegible] grenue et cristalline, fort peu soluble dans l'eau fro[illegible]
c. = [illegible] soluble dans l'eau bouillante, qui la dépose, par le refr[illegible]
solu[illegible]ement, sous la forme d'une poudre rosée, composée de pris[illegible]
de [illegible]scopiques.
te[illegible] *Mellates de cuivre.* — α. *Sel neutre*, $C^8Cu^2O^8 + 8$ aq. Lorsqu'[illegible]
e[illegible]cipite l'acétate de cuivre, à l'ébullition, par l'acide mellique [illegible]
le mellate de cuivre se dépose à l'état floconneux. Il devient cr[illegible]
lin, pendant les lavages, en même temps qu'il perd de l'acid[illegible]
le sel restant est neutre.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre neutre par du mellate [illegible]
potasse, il se précipite un mellate de cuivre renfermant de la p[illegible]
tasse, très-difficile à enlever par les lavages.

ate de cuivre dans l'ammoniaque
s rhomboèdres bleu foncé
l'ammoniaque.
sur une lampe à esprit de
ondenser de l'eau et un su-
rillantes; en même temps, il
qui dépose, dans le récipient,
ées en étoiles, ainsi qu'une matière
eté fortement calciné, se compose
llique et de protoxyde de cuivre. Le
ecipient constitue une masse molle qui
ie dans l'eau bouillante, en laissant une
ie odeur désagréable; la solution aqueuse
aunes par le refroidissement.

ueuse est un mélange d'une huile douée d'une
amères, et d'une substance cristalline fort soluble
peu soluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'eau
Cette substance cristalline a donné à l'analyse : car-
4; hydrogène 3,3. Rapports approximatifs, $C^{28}H^{7}O^{6}$.)
ient les produits précédents qu'en très-petite quantité.
).

cide, $C^{8}Cu^{2}O^{8},C^{8}CuHO^{8} + 16$ aq. Si l'on mélange de l'a-
cuivre à froid avec de l'acide mellique, il se produit, à
ne concentration du liquide, une gelée d'un bleu très-
paisse qu'on peut renverser le vase sans qu'elle s'échappe.
, elle est entièrement blanche; par la dessiccation, elle
eue et cristalline. Abandonnée à elle-même, elle sépare
des parcelles cristallines qui grossissent peu à peu et se
en cristaux mesurables.
taux ont donné à l'analyse :

	Erdm. et March.	Calcul.
Carbone.	21,06	20,64
Hydrogène.	3,59	3,65
Oxyde de cuivre. .	25,51	25,81

cuivre et d'ammoniaque, $C^{8}Cu^{2}O^{8},C^{8}Cu(NH^{4})O^{8} + 16$ aq.
é qu'on obtient avec le mellate d'ammoniaque et le sulfate
est composé de cristaux microscopiques bleu de ciel,
tent cette composition. La liqueur, séparée du précipité

La mellite naturelle renferme une petite quantité d'u jaune, à laquelle elle doit sa couleur, et probablement aussi s

Le mellate de potasse produit dans la solution de l'alu cipité cristallin contenant 9,5 p. c. d'alumine et 48,0 p. c'est donc probablement un sel acide (Woehler).

Mellate de zinc, $C^8Zn^2O^8 + 10$ aq. — Lorsqu'on satu mellique par du carbonate de zinc, il se sépare une po talline, composée de petits prismes rectangulaires. L'eau dissout en grande quantité; la solution chauffée à 50° o pose une partie du sel. Les acides minéraux étendus, ain cide mellique, dissolvent aisément le mellate de zinc. (perd son eau (33,69 p. c. 10 atomes) qu'à 205°.

Si l'on ajoute de l'alcool à sa solution aqueuse, il se des flocons caillebottés, composés d'aiguilles microscopi solubles que le sel précédent et renfermant 23,36 p. c. = d'eau qui se dégagent déjà à 160°.

Mellate de nickel, $C^8Ni^2O^8 + 16$ aq. — Lorsqu'on satur une solution d'acide mellique par du carbonate de soude pare une masse semi-fluide de couleur verte, qui durcit a de l'air et devient vitreuse. Ce sel est très-peu soluble da fort soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique Il perd à 100° la moitié de son eau (8 atomes), et n'es ment sec qu'après avoir été chauffé à 300°.

Mellate de cobalt, $C^8Co^2O^8 + 12$ aq. — Il se sépare sous d'une masse brune et onctueuse, lorsqu'on sature à chau mellique par du carbonate de cobalt; si l'on agite ce pro une baguette de verre, il se prend par le refroidissemen poudre grenue et cristalline, fort peu soluble dans l'ea et plus soluble dans l'eau bouillante, qui la dépose, par dissement, sous la forme d'une poudre rosée, composée d microscopiques.

Mellates de cuivre. — α. *Sel neutre*, $C^8Cu^2O^8 + 8$ aq. L précipite l'acétate de cuivre, à l'ébullition, par l'acide m le mellate de cuivre se dépose à l'état floconneux. Il dev tallin, pendant les lavages, en même temps qu'il perd d le sel restant est neutre.

Lorsqu'on précipite un sel de cuivre neutre par du m potasse, il se précipite un mellate de cuivre renfermant tasse, très-difficile à enlever par les lavages.

ution bleu foncé du mellate de cuivre dans l'ammoniaque par l'évaporation spontanée, des rhomboèdres bleu foncé issent promptement en perdant de l'ammoniaque.

u'on distille du mellate de cuivre sur une lampe à esprit de voit sur le col de la cornue se condenser de l'eau et un sur-rmé de paillettes jaunâtres brillantes; en même temps, il oppe une vapeur blanchâtre qui dépose, dans le récipient, ettes ou des aiguilles groupées en étoiles, ainsi qu'une matière use. Le résidu, ayant été fortement calciné, se compose lange de cuivre métallique et de protoxyde de cuivre. Le condensé dans le récipient constitue une masse molle qui it en grande partie dans l'eau bouillante, en laissant une onctueuse d'une odeur désagréable; la solution aqueuse les aiguilles jaunes par le refroidissement.

atière onctueuse est un mélange d'une huile douée d'une amandes amères, et d'une substance cristalline fort soluble cool, peu soluble dans l'eau froide, fort soluble dans l'eau te. (Cette substance cristalline a donné à l'analyse : car-,14; hydrogène 3,3. Rapports approximatifs, $C^{28}H^{7}O^{6}$.) otient les produits précédents qu'en très-petite quantité. n).

acide, $C^{8}Cu^{2}O^{8},C^{8}CuHO^{8} + 16$ aq. Si l'on mélange de l'a-e cuivre à froid avec de l'acide mellique, il se produit, à aine concentration du liquide, une gelée d'un bleu très-i épaisse qu'on peut renverser le vase sans qu'elle s'échappe. e, elle est entièrement blanche; par la dessiccation, elle bleue et cristalline. Abandonnée à elle-même, elle sépare eu des parcelles cristallines qui grossissent peu à peu et se t en cristaux mesurables.

ristaux ont donné à l'analyse :

	Erdm. et March.	Calcul.
Carbone.	21,06	20,64
Hydrogène.	3,59	3,65
Oxyde de cuivre. .	25,51	25,81

de cuivre et d'ammoniaque, $C^{8}Cu^{2}O^{8},C^{8}Cu(NH^{4})O^{8} + 16$ aq. ité qu'on obtient avec le mellate d'ammoniaque et le sulfate e est composé de cristaux microscopiques bleu de ciel, ntent cette composition. La liqueur, séparée du précipité

précipité blanc grenu, presque insoluble dans l'eau, mais fort soluble dans l'acide nitrique. L'eau s'en dégage à 190°.

β. Le *sel mercurique*, séché à 100°, contient $C^8Hg^2O^8 + 4$ aq. On l'obtient sous la forme d'une masse blanche et grenue, en broyant à chaud le bioxyde de mercure avec de l'acide mellique et un peu d'eau ; on peut aussi précipiter l'acide mellique ou les mellates alcalins par du nitrate mercurique.

Mellates de palladium[1]. — L'oxyde de palladium, obtenu en précipitant à l'ébullition le chlorure par le carbonate de soude, neutralise parfaitement l'acide mellitique. La liqueur, concentrée jusqu'à consistance de sirop, ne dépose pas de cristaux.

L'ammoniaque dissout le sel précédent, en donnant une liqueur incolore qui dépose, par l'évaporation, des prismes rhomboïdaux présentant souvent des hémitropies. D'après l'analyse de M. Karmrodt, ce sel renferme $C^8Pd^2O^8$, 4 NH^3 + 4 aq.

Le *mellate de palladium et de potasse* cristallise en prismes groupés en mamelons qui tombent à l'air en déliquescence.

Le *mellate de palladium et de soude* se dépose de sa solution évaporée à consistance de sirop, sous la forme de pyramides trigonales, contenant 34,0 p. c. de palladium.

Dérivés éthyliques de l'acide mellique. Éthers melliques.

§ 2042. *Acide éthyl-mellique* ou mellovinique[2], $C^8H(C^4H^5)O^8$. — Cet acide n'est connu qu'à l'état de sel de baryte.

On prépare ce sel, suivant MM. Erdmann et Marchand, en faisant bouillir dans un ballon, avec de l'alcool absolu, de l'acide mellique contenant encore un peu d'acide sulfurique, de manière que les vapeurs puissent de nouveau revenir se condenser. On sature par la baryte, qui précipite le mellate et le sulfate, on abandonne à l'air pendant quelques jours pour que l'excédant de baryte puisse se carbonater, et l'on filtre. Le liquide, évaporé dans le vide sur l'acide sulfurique, donne alors l'éthyl-mellate de baryte.

Ce *sel de baryte*, $C^8Ba(C^4H^5)O^8$, est amorphe, gommeux et fort soluble dans l'eau. Il tournoie à la surface de l'eau comme le butyrate de baryte. Il se décompose en partie par la dessiccation à 100°. Sa solution ne précipite pas les autres sels métalliques.

[1] KARMRODT, *loc. cit.*
[2] ERDMANN et MARCHAND, *loc. cit.*

a donné à l'analyse :

	Erdm. et Marchand.	Calcul.
Carbone. .	34,02	34,28
Hydrogène.	2,58	2,85
Baryte. . .	36,57	36,19

orsque, suivant M. Woehler, on fait bouillir l'acide mellique de l'alcool absolu, pendant quelques heures, et que l'on conre ensuite la liqueur par l'évaporation, on obtient un résidu foncé qui se dessèche en une masse diaphane, sans la moindre de cristallisation. L'eau versée sur ce résidu devient laiteuse me une émulsion, et en sépare une poudre blanche, insipide sible, qui se dissout dans l'alcool en donnant une liqueur acide. même poudre se dissout aisément dans l'ammoniaque, en don- une combinaison cristalline; l'acide chlorhydrique produit précipité blanc floconneux dans la solution de ce sel d'amniaque.

Amides melliques.

2043. M. Woehler a décrit deux amides de l'acide mellique. 'une, la *paramide*, correspond aux imides, et présente la comition d'un bimellate d'ammoniaque moins les éléments de l'eau

$$\underset{\text{Bimellate d'ammon.}}{C^8H(NH^4)O^8} - 4\ HO = \underset{\text{Paramide.}}{C^8HNO^4}.$$

'autre amide, dit *acide euchroïque*, présente, suivant M. Woehler, mposition du trimellate d'ammoniaque moins de l'eau :

$$\underset{\text{Trimellate d'ammon.}}{2\ C^8H(NH^4)O^8, C^8H^2O^8} - 8\ HO = \underset{\text{Acide euchroïque.}}{C^{24}H^4N^2O^{16}}.$$

2044. *Paramide*[1], ou mellimide, C^8HNO^4. — On obtient aisément ce corps en chauffant sur un bain d'huile; le mellate d'ammoniaque réduit en poudre, et placé dans une capsule de porcelaine, ut remuer souvent, et maintenir la température entre 150 et 0°, pendant plusieurs heures, c'est-à-dire pendant tout le temps on sent l'odeur de l'ammoniaque. Cet alcali se dégage déjà à 100 r l'effet du passage du sel neutre à l'état de sel acide). Lorsqu'on asse la limite de 160°, on détermine la formation de produits ondaires qui compliquent la réaction. Après cette opéra-

[1] WOEHLER (1841), *Ann. der Chem. u. Pharm.* XXXVII, 268. — SCHWARZ, *ibid.*, 1, 52.

tion, le sel se trouve converti en une poudre d'un jaun que l'eau décompose en deux substances, dont l'une, blan insoluble, constitue la paramide; l'autre est soluble et co l'euchroate d'ammoniaque. Il faut laver la substance blanche temps à l'eau froide, jusqu'à ce que le liquide filtré n'ait p saveur acide. En évaporant la solution jusqu'à siccité, o l'euchroate d'ammoniaque se déposer en cristaux.

La paramide, à l'état sec, se présente sous la forme d'une blanche assez compacte; elle jaunit peu à peu à l'air. Elle e saveur ni odeur. Délayée dans l'eau, elle offre l'aspect de l et en présente même l'odeur. Elle est insoluble dans l'eau, l'a l'acide nitrique et même l'eau régale. Elle se dissout à chau l'acide sulfurique; l'eau la précipite non altérée de cette disso On peut la chauffer à 200° sans qu'elle s'altère; mais, à une t rature plus élevée, elle se charbonne, en développant du cy drate d'ammoniaque, ainsi qu'un sublimé qui se compose en d'une matière bleu-verdâtre, demi-fondue, en partie d'ai jaunes et très-amères.

Composition de la paramide :

	Woehler.	Schwarz.	C^8HNO^4.
Carbone. . . .	51,17	50,01	50,53
Hydrogène. . .	1,65	1,52	1,06
Azote.	»	13,47	14,74
Oxygène. . .	»	»	33,67
			100,00

Bouillie pendant longtemps avec de l'eau, la paramide fi se dissoudre en produisant du mellate d'ammoniaque acide:

$$\underset{\text{Paramide.}}{C^8HNO^4} + 4\ HO = \underset{\text{Mell. d'amm. acide.}}{C^8H(NH^4)O^8}.$$

Cette transformation s'opère aisément si l'on fait agir l'eau température de 200°, dans un tube scellé à la lampe.

Les alcalis déterminent une transformation semblable; cepe l'action n'est pas instantanée. La paramide se dissout au cont la potasse ou de l'ammoniaque aqueuse; l'acide chlorhydri reprécipite[1] de cette dissolution. Mais la dissolution dans la p

[1] M. Schwarz donne le nom d'*acide paramique* au précipité blanc, compo guilles microscopiques, qu'il a obtenu en faisant dissoudre la paramide dans l' niaque, et faisant tomber la solution dans l'acide chlorhydrique. Ce produit avec le zinc la réaction de l'acide euchroïque; il se dissoudrait en petite quanti

t longtemps abandonnée à elle-même, laisse dégager de l'ammiaque, et n'est ensuite plus troublée par les acides; elle mani- : alors les réactions propres aux euchroates. Toutefois ces réac- s ne sont elles-mêmes que transitoires; car, au bout d'un cer- temps, la dissolution ne renferme plus que du mellate. Sous luence de la chaleur, cette transformation s'opère immédiate- it.

e sel d'argent s'obtient lorsqu'on dissout la paramide dans solution d'ammoniaque très-étendue, et qu'on y ajoute du ni- e d'argent; il se produit ainsi un précipité abondant et gélati- x, qui, séché à 150°, est d'un jaune pur. Cette combinaison nit à 200°, en dégageant de l'ammoniaque; à une température s élevée, elle développe de l'acide cyanhydrique.

e sel séché à 150° paraît être du paramidate d'argent ammo- m $C^8(NH^3Ag)NO^4$, et le sel séché à 200°, du paramidate d'argent gNO^4.

	Sel séché à 150°.			Sel séché à 200°.	
	Woehler.	Calcul.		Woehler.	Calcul.
bone. .	22,74	21,92	Argent. . .	52,74	53,47
drogène.	0,82	1,37			
ent. . .	51,22	49,31			

2045. *Acide euchroïque*, $C^{24}H^4N^2O^{16}$(?). — Pour l'obtenir on out l'euchroate d'ammoniaque dans une très-petite quantité u bouillante, et l'on verse de l'acide chlorhydrique ou nitri- dans la solution encore chaude.

'acide euchroïque se sépare, par le refroidissement, sous la forme ne poudre blanche et cristalline, qu'on purifie par une nouvelle tallisation. Il s'obtient alors en très-petits prismes rhomboï- ux ordinairement groupés deux à deux; il est peu soluble à froid ossède une réaction très-acide.

bouillante, et s'en précipitait, par le refroidissement, à l'état pulvérulent. Sa solu- dans l'ammoniaque se transformait par l'ébullition en mellate d'ammoniaque.

. Schwarz a trouvé dans le produit séché à 179° :

Carbone. . .	47,25
Hydrogène. .	2,10
Azote. . . .	13,78
Oxygène. . .	

présume que le produit, récemment précipité, a été de l'*acide mellamique* (eu- ique?), que la dessiccation à 179° aurait ensuite partiellement transformé en paramide. LAURENT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXIII, 121.

Du grec εὔχροος, de belle couleur, pour rappeler la matière bleue que l'acide eu- ique donne au contact du zinc.

L'analyse de l'acide euchroïque séché à 200° a donné les résultats suivants :

	Woehler.	Schwarz [1].			$C^{24}H^4N^2O^{16}$.
Carbone. .	48,66	47,31	47,55	47,39	47,13
Hydrogène.	1,66	1,42	1,51	1,56	1,37
Azote. . .	10,98	9,26	9,10	»	9,21
Oxygène. .	»	»	»	»	42,11
					100,00

Bien que les nombres exigés par la formule $C^{24}H^4N^2O^{16}$ soient assez rapprochés des résultats de l'analyse, cette formule, tout à fait exceptionnelle pour un acide amidé, ne me paraît pas bien établie. Je présume que l'acide euchroïque pur renferme $C^8H^3NO^6$ (acide mellamique) et que c'est à sa transformation partielle en paramide (mellimide) par la chaleur que sont dues les différences entre cette formule et les analyses. En effet, MM. Woehler et Schwarz ont analysé l'acide euchroïque séché à 200°, c'est-à-dire ayant perdu par la dessiccation 10,54 p. c. d'eau. On se demande pourquoi ces chimistes n'ont pas plutôt analysé l'acide cristallisé.

Chauffé jusqu'à 200°, dans un tube de verre scellé à la lampe, avec une quantité d'eau qui ne suffit pas à sa dissolution dans les circonstances ordinaires, l'acide euchroïque finit par se dissoudre complétement en produisant du mellate d'ammoniaque acide.

L'acide euchroïque se comporte d'une manière particulière avec le zinc métallique. Au contact de ce métal, la solution de l'acide euchroïque se transforme en une matière bleue qui se dépose sur le métal. Une lame de zinc, plongée dans une solution d'acide euchroïque, se colore immédiatement à la surface d'un bleu magnifique; cette couleur est si intense qu'une goutte de la dissolution, appliquée sur une lame de zinc, suffit pour indiquer la présence des moindres traces d'acide euchroïque. Cette matière bleue se détache lorsqu'on plonge le zinc dans une dissolution très-étendue d'acide chlorhydrique. Lavée et desséchée, elle se présente sous la forme d'une masse noire qui ne contient pas de zinc. A la moindre chaleur, même sur le papier, elle devient aussitôt entièrement blanche, et se trouve alors de nouveau transformée en acide euchroïque. Cette substance bleue, à laquelle M. Woehler donne le nom

[1] M. Schwarz dit avoir fait de l'acide euchroïque quinze combustions, avec des résultats différents; toutefois, il ne cite, dans son mémoire, que les trois analyses dont les résultats se rapprochent de ceux de M. Woehler.

d'*euchrone*, se dissout dans l'ammoniaque et dans la potasse; la dissolution, qui est d'un pourpre magnifique, se décolore promptement au contact de l'air, lorsqu'on l'agite ou qu'on la transvase.

L'euchrone peut aussi prendre naissance sous l'influence des sels ferreux. L'addition de l'acide euchroïque à une dissolution de protochlorure de fer ne produit aucun changement; mais, dès qu'on y ajoute un alcali, il se forme un précipité abondant d'un violet foncé.

§ 2046. Les *euchroates* se décomposent aisément au contact des alcalis en mellates et en ammoniaque. On les reconnaît à la coloration bleue qu'ils communiquent au zinc métallique, en présence des alcalis.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient, par l'évaporation des eaux de lavage provenant de la préparation de la paramide, sous la forme de croûtes blanches, à peine cristallines. Le sel séché à 200° a donné :

	Woehler.	$C^{24}H^{2}(NH^{4})^{2}N^{2}O^{16}$.
Carbone. . .	42,98	42,60
Hydrogène. .	2,92	2,96

Le *sel de baryte* se précipite sous la forme d'une poudre jaune clair, lorsqu'on verse de l'eau de baryte dans un excès d'une solution aqueuse et chaude d'acide euchroïque.

Le *sel de plomb* est un précipité jaune et cristallin qu'on obtient en versant une solution aqueuse et bouillante d'acide euchroïque dans une solution diluée d'acétate de plomb. Le sel séché à l'air perd à 160° 11,36 p. c. d'eau, et renferme alors 42,41 p. c. d'oxyde de plomb (Woehler).

Le *sel d'argent* est une poudre d'un jaune de soufre, qu'on obtient en mélangeant une solution aqueuse et bouillante d'acide euchroïque avec une solution étendue de nitrate d'argent; lorsqu'on la traite par l'ammoniaque, elle devient si gélatineuse qu'elle traverse les filtres. Le sel séché a donné à l'analyse :

	Woehler.		$C^{24}Ag^{4}N^{2}O^{16}$.
	Sel séché à 150°	id. à 200°	
Carbone. . . .	20,23	»	19,67
Hydrogène. . .	0,19	»	»
Argent. . . .	56,77	58,53	59,01

Dérivés pyrogénés de l'acide mellique.

§ 2047. *Acide pyromellique*[1], $C^{20}H^{4}O^{16} + 4$ aq. — Pour obtenir ce corps, on distille doucement l'acide pyromellique dans une cornue; il produit ainsi un sublimé qui fond et se rend dans le récipient sous la forme de gouttes oléagineuses, se concrétant en une masse radiée; il passe en même temps de l'eau. La cornue retient du charbon dont la quantité est d'autant plus grande qu'on a chauffé plus brusquement. Les gaz qui se forment dans cette opération se composent en plus grande partie d'acide carbonique, mêlé d'une très-petite quantité d'oxyde de carbone.

Un autre procédé consiste à distiller un mellate, par exemple, le sel à base de soude ou de cuivre, avec de l'acide sulfurique concentré. L'acide pyromellique passe alors avec ce dernier, et peut en être séparé par la cristallisation. Il se développe en même temps beaucoup d'acide carbonique, un peu d'oxyde de carbone, et finalement du gaz sulfureux; si l'on a chauffé vers la fin jusqu'à l'incandescence, le résidu ne se compose que de sulfate presque entièrement exempt de charbon.

Pour obtenir l'acide pyromellique à l'état de parfaite pureté, il convient de le transformer en sel de soude, de faire cristalliser celui-ci dans l'alcool faible, et de le décomposer par l'acide chlorhydrique ou nitrique. On complète la purification de l'acide par la cristallisation dans l'eau.

L'acide pyromellique cristallise en prismes appartenant au système triclinique. M. Naumann a observé la combinaison, oP. ∞P. ∞'P. P,. ,P. ∞ P∞ . 2 P ∞. Inclinaison des faces, o P : ∞ P = 111°; o P : ∞' P = 94°15'; ∞ 'P : ∞ P' = 76° 30'; o P : ,P = 62°; o P : P, = 71°45'; ∞ 'P : P, = 73°; ∞ P' : P, = 140°45'; ∞ P : ,P = 147°45'; o P : ∞ P∞ = 99°45'; o P : 2 P ∞ 76°30'; ∞ P ∞ : 2 P ∞ = 156°45'. Les cristaux sont peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante; l'alcool les dissout aussi en grande quantité.

[1] Erdmann (1851), *Journ. f. prakt. Chem.* LII, 432, et, en extrait, *Ann der Chem. u. Pharm.*, LXXX, 281.

Composition de l'acide pyromellique, séché à 100°—120°.

	Erdmann.		$C^{20}H^6O^{16}$.	$C^{10}H^2O^8$
Carbone.	47,27	47,81	47,24	47,6
Hydrogène. . . .	2,34	2,41	2,37	1,6
Oxygène. . . .	»	»	49,39	50,8
			100,00	100,0
			+ 4 aq.	+ 2 aq.
Eau de cristallis.	12,33	12,53	12,41	12,5

La formule, $C^{20}H^6O^{16}$, s'accorde le mieux avec les analyses de l'Erdmann; elle rend également compte de la formation[1] de l'acide pyromellique, car on a :

$$3\ C^8H^2O^8 = 2\ C^2O^4 + C^{20}H^6O^{16}.$$

Ac. mellique. Ac. pyromellique.

D'après cette formule, l'acide pyromellique devient quadribasique, ce qui est jusqu'à présent sans exemple en chimie organique.

Chauffés à 100°, les cristaux de l'acide mellique perdent 12,5 p. d'eau. A une température très-élevée, l'acide pyromellique fond et se sublime, en se décomposant en partie et en laissant du charbon. Si l'on calcine à l'air l'acide fondu, il prend feu et brûle avec une flamme brillante et fuligineuse.

L'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés dissolvent l'acide pyromellique à l'ébullition sans le décomposer; l'eau précipite la solution sulfurique. On peut même évaporer un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique sur l'acide pyromellique, sans qu'il en soit décomposé.

La solution aqueuse de l'acide pyromellique précipite en blanc l'acétate neutre de plomb; elle ne donne pas de précipité avec les autres solutions métalliques.

§ 2048. Les *pyromellates* à base d'alcali sont des sels incolores, cristallisables, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool concentré, peu solubles dans l'alcool faible. Leur solution précipite un grand nombre de sels métalliques; les précipités retiennent vo-

[1] Le dégagement de l'eau, dans la distillation de l'acide mellique, peut tenir à ce qu'il se forme d'abord de l'acide pyromellique anhydre qui se transforme ultérieurement en acide hydraté, par la dissolution dans l'eau. La petite quantité d'oxyde de carbone, observée en même temps, semble être un produit secondaire.

Les rapports $C^{10}H^2O^8$ ne pourraient pas se déduire avec simplicité de la formule de l'acide mellique; ils supposeraient d'ailleurs dans l'analyse de M. Erdmann une erreur de 0,8 p. c. sur l'hydrogène, erreur qu'un aussi habile expérimentateur ne peut pas avoir commise. La composition des sels de plomb et d'argent n'est pas non plus favorable aux rapports $C^{10}H^2O^8$.

lontiers une certaine quantité d'alcali; on évite cet inconvénient en versant à chaud les pyromellates alcalins dans un excès de sel métallique.

Le *sel de baryte* est un précipité blanc, insoluble dans l'eau bouillante.

Le *sel de chaux* ne se précipite pas immédiatement à froid par le mélange du chlorure de calcium avec une solution de pyromellate de soude ou d'ammoniaque; le précipité n'apparaît qu'à la longue ou si l'on chauffe le mélange; il est cristallin et insoluble dans l'eau bouillante. Le sel séché à l'air dégage 24,6 p. c. d'eau par la dessiccation à 130°; le résidu renferme 33,92 p. c. de chaux.

Le *sel de zinc* ne se produit pas à froid; mais à la longue, ou si l'on chauffe, il se précipite à l'état cristallin.

Le *sel de nickel* et le *sel de cobalt* ne se précipitent pas par le mélange d'un pyromellate alcalin avec le sulfate de nickel ou de cobalt; par l'évaporation du mélange, il se forme de petits cristaux verts pour le nickel, et rouges pour le cobalt.

Le *sel ferrique* est un précipité jaune brunâtre qu'on obtient avec le perchlorure de fer. Le sulfate ferreux ne précipite pas les pyromellates alcalins à l'abri du contact de l'air.

Le *sel de manganèse* ne se précipite pas par le mélange du sulfate de manganèse avec un pyromellate alcalin.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc volumineux cristallin et insoluble dans l'eau bouillante, qui se produit par le mélange de l'acétate de plomb neutre avec l'acide pyromellique ou avec un pyromellate alcalin. Le sel séché à 200° contient encore de l'eau; en effet, il a donné à l'analyse :

	Erdmann.		$C^{10}H^2Pb^4O^{16}$ + 2 aq.	$C^{10}Pb^2O^8$ + aq.
Carbone.	17,55	»	17,54	17,59
Hydrogène. . . .	0,55	»	0,58	0,29
Oxyde de plomb.	65,34	65,23	65,49	65,68

Le *sel d'argent* s'obtient sous la forme d'un précipité blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau bouillante, par le mélange du nitrate d'argent avec un pyromellate à base d'alcali. Il ne s'altère pas au contact de la lumière. Lorsqu'on le chauffe très-fort, il se décompose brusquement, en donnant un charbon volumineux qui, suffisamment calciné, laisse un résidu d'argent très-divisé. Le sel séché à 120° a donné à l'analyse :

	Erdmann.			$C^{20}H^{2}Ag^{1}O^{16}$	$C^{10}Ag^{2}O^{8}$
Carbone. . . .	17,81	17,73	17,82	17,5	17,6
Hydrogène. . .	0,32	0,28	0,31	0,3	»
Oxyde d'argent.	67,70	67,67	68,01	68,0	68,2

Les *sels de mercure* (mercureux et mercurique) constituent des précipités blancs.

Le *sel d'or* ne se précipite pas par le mélange du chlorure d'or et un pyromellate alcalin.

ACIDE ROCCELLIQUE.

Composition : $C^{24}H^{22}O^{6}$ (?)

§ 2049. L'acide roccellique[1] est une espèce de matière grasse, retraite par Heeren du *Roccella tinctoria*. On peut aisément l'obtenir en épuisant ce lichen par de l'ammoniaque caustique et concentrée; on précipite par le chlorure de calcium l'extrait étendu d'eau, on lave bien le précipité, on le décompose par l'acide chlorhydrique, et on dissout dans l'éther l'acide roccellique mis en liberté. La solution éthérée, soumise à l'évaporation, dépose celui-ci en petits cristaux parfaitement blancs, soyeux, qui se présentent au microscope à l'état de petites tables carrées.

L'acide roccellique est sans saveur ni odeur; il est entièrement soluble dans l'eau, même à 100°. Il n'exige au contraire que 1,81 parties d'alcool bouillant de 0,819 densité pour se dissoudre; il est également soluble dans l'éther. Par le refroidissement de sa solution, il cristallise en aiguilles courtes. Sa solution alcoolique rougit le tournesol.

Il renferme :

	Liebig[2]	Schunck.		$C^{24}H^{22}O^{6}$.
Carbone. . .	67,17	66,07	65,83	67,29
Hydrogène. .	10,64	10,62	10,73	10,29
Oxygène. . .	»	»	»	22,42
				100,00

L'acide roccellique fond à environ 130°, sans rien perdre de son poids, et se prend, par le refroidissement, à 122°, en une masse blanche cristalline; il ne contient donc pas d'eau de cristallisation.

[1] SCHUNCK, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXI, 78.
[2] Cette analyse est calculée avec l'ancien poids atomique du carbone.

A une température plus élevée, il prend feu, et brûle comme matière grasse. Lorsqu'on le chauffe dans un petit tube à essai donne un sublimé huileux, en ne laissant presque pas de rés ce sublimé se concrète peu à peu.

Les alcalis étendus ne dissolvent pas l'acide rocellique.

Lorsqu'on y verse de la potasse caustique, il se transform une masse gélatineuse, insoluble dans une lessive alcaline, soluble dans l'eau pure ; la solution mousse comme de l'eau d von, et donne par l'évaporation un résidu cristallin.

L'ammoniaque se comporte avec l'acide roccellique comm potasse.

Les carbonates alcalins dissolvent également l'acide roccelli

Une solution alcoolique d'acide roccellique précipite l'acétat plomb, mais elle ne précipite pas le nitrate d'argent. La s tion des roccellates solubles donne, avec le nitrate d'argent, un cipité blanc qui brunit par l'ébullition, sans se réduire compl ment.

Une solution alcoolique d'acide roccellique ne réduit p chlorure d'or à l'ébullition.

Le *sel de baryte* et le *sel de chaux* sont des précipités blancs conneux qu'on obtient avec une solution ammoniacale d'acide cellique et les chlorures de baryum et de calcium.

Le *sel de plomb*, précipité par l'acétate de plomb d'une dis tion d'acide roccellique dans un peu d'ammoniaque, paraît re mer $C^{24}H^{21}PbO^{6},PbO$; il a donné, en effet :

	Schunck.		Calcul.
Carbone.	33,70	34,34	33,5
Hydrogène. . . .	5,13	5,16	4,9
Oxyde de plomb.	51,36	51,08	52,2

Acide santonique.

Syn. : santonine.

Composition : $C^{30}H^{18}O^{6}$(?).

§ 2050. Cette substance a été découverte presque en même t par M. Kahler[1] et par M. Alms, dans les sommités fleuri

[1] Kahler, *Archiv v. Brandes*, XXXIV, 318 ; XXXV, 217. — Alms, *ibid.*, X 190. — H. Trommsdorff jeune, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XI, 90. — Ettling XI, 207. — W. Heldt, *ibid.*, LXIII, 10 et 40.

jours variétés d'*Artemisia* et dans le semen-contra, qui est la non épanouie de ces plantes.

l'obtient en épuisant à chaud, par l'alcool, un mélange de n-contra et d'un peu de chaux caustique; on chasse l'alcool la distillation, et l'on sursature par de l'acide acétique. On le produit qui se précipite, en le dissolvant dans l'alcool, traitant la solution par le charbon animal. La santonine cris- en prismes hexagones et aplatis, ou en houppes entrela- incolores, qui jaunissent au contact de la lumière, sans ger de composition. Une solution éthérée la dépose sous forme bles rhombes. Elle est sans odeur; sa solution alcoolique est nère; sa densité est de 1,247.

a donné à l'analyse :

	Ettling.		Heldt.				Calcul. $C^{30}H^{18}O^{6}$
bone. . . .	72,68	72,01	73,70	73,30	73,24	73,01	73,41
drogène. . .	7,48	7,47	7,29	7,37	7,38	7,48	7,21
ygène. . . .	19,84	20,52	19,01	19,33	19,48	19,51	19,38
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

santonine est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouil- la dissout un peu mieux, mais elle se dissout surtout dans l bouillant. Elle est moins soluble dans l'éther.

ivant M. Trommsdorff, 1 p. de santonine exige, pour sa disso- n, à 22°,5 43 p., à 50°12 p., à 80° 2,7 p. d'alcool; à 17°,5 75 p. 40°42 p. d'éther; à 17°,5 5000 p. et à 100°,250 p. d'eau.

e fond à 136° en un liquide incolore, qui se concrète, par le idissement, en une masse cristalline; si on la maintient en fu- , elle éprouve une modification moléculaire qui la rend amorphe. partage ce caractère avec beaucoup d'autres résines cristalli- s; par exemple, avec l'hellénine.

le peut être sublimée; toutefois la sublimation ne réussit rec de petites quantités; quand on opère sur plus de matière, il décompose beaucoup pour se convertir en une huile qui se d, par le refroidissement, en une matière brune et résinoïde.

chlore l'attaque à chaud en produisant une matière brune, oluble dans l'alcool et les alcalis. On obtient une substance ie, en dissolvant à chaud la santonine dans l'acide chlorhy- e additionné d'un peu d'alcool, et en ajoutant des cristaux de ate pendant qu'on agite le mélange. Il se sépare bientôt une amorphe qu'on fait cristalliser dans l'alcool absolu. M. Heldt ivé dans les cristaux : carbone, 57,6—57,4; hydrog., 5,3

—5,4; chlore, 21,8. Ils constituent la santonine bichl $C^{30}H^{16}Cl^{2}O^{6}$.

Le brome donne aussi un produit cristallisable.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid la santonine s décomposer, l'eau l'en précipite de nouveau; la solution rougi longue, en donnant une matière résineuse. L'acide nitrique fu la dissout également; l'acide étendu la convertit, par une ébul prolongée, d'abord en une matière amère et incristallisable, fo luble dans l'eau et l'alcool, et finalement en un acide cristalli très-soluble dans l'eau et l'alcool, qui paraît être de l'acide s nique. Parmi les produits volatils de l'oxydation par l'acide n que, on trouve de l'acide cyanhydrique.

La santonine se dissout dans les alcalis caustiques et fixe donnant des combinaisons définies. L'ammoniaque ne paraît se combiner avec elle. Lorsqu'on met la santonine en dig avec de l'alcool et des oxydes métalliques, la liqueur prend belle couleur cramoisie qui disparaît au bout de quelque temps.

§ 2051. Les *santonates* se décomposent par l'ébullition prol avec de l'eau, en mettant de la santonine en liberté.

Le *sel de potasse* forme une masse gommeuse qui s'obtient c le santonate de soude.

Le *sel de soude*, $C^{30}H^{18}O^{6},NaO,HO + 7$ aq. (?), s'obtient en tant du carbonate de soude sec en digestion avec une solutio coolique de santonine, jusqu'à décoloration du mélange; on pore à 30° jusqu'à siccité, on épuise le résidu par l'alcool a pour séparer l'excès du carbonate, et on abandonne le liquide à l'évaporation spontanée. Le santonate de soude se dépose en fines aiguilles feutrées qui s'obtiennent par la cristallisation très-peu d'eau, sous la forme de gros prismes à base rhomb partenant, suivant M. Heldt, au système rhombique. (Face minantes, $\infty P.\infty \breve{P}\infty.\ddot{P}\infty$. Inclinaison des faces, ∞P: $= 141°$ environ; $\breve{P}\infty : \ddot{P}\infty$ dans le plan de l'axe vertical et petite diagonale $= 102°$ environ.) A 100°, les cristaux per 7 at. d'eau.

Le *sel de baryte*, $C^{30}H^{18}O^{6},BaO,HO, +$ aq. (à 100°), s'obtient la forme d'une croûte blanche, quelque peu gélatineuse desséchant en une poudre légère.

Le *sel de chaux*, $C^{30}H^{18}O^{6}$, CaO, HO, à 100°, s'obtient e guilles soyeuses, si l'on évapore à siccité un mélange de santo

[illegible]aux et d'alcool aqueux, évaporant à siccité, dissolvant le ré-[illegible] dans l'eau, précipitant l'excès de chaux par un courant de [illegible]carbonique, et évaporant à cristallisation la solution filtrée. [illegible] *sel de zinc* se précipite en flocons blancs, quand on ajoute du [illegible]nate de potasse à du sulfate de zinc.

[illegible] *sel de plomb*, $C^{30}H^{18}O^{6}$,PbO, à (120°), s'obtient en mélangeant [illegible]olution alcoolique et bouillante d'acétate de plomb, filtrant [illegible]posant le mélange pendant quelque temps à la température de [illegible]40°, en évitant l'accès de l'acide carbonique de l'air. La com-[illegible]son se dépose alors sous forme de groupes mamelonnés, com-[illegible] de petites aiguilles nacrées.

[illegible]e santonate de potasse précipite aussi : les sels d'*argent* et les [illegible] *mercureux*, en blanc; les sels *ferriques*, en chamois; les sels [illegible]*uivre*, en bleu pâle. Les sels *mercuriques* n'en sont pas préci-[illegible].

ACIDES TANNIQUES.

[illegible]2052. Sous le nom de *tannins*[1], on désignait autrefois toutes [illegible]ubstances astringentes ayant la propriété de se combiner avec [illegible]au animale ou de précipiter la gélatine; de se colorer en noir [illegible]en bleu par les sels ferriques, et de donner des composés peu [illegible]bles avec plusieurs alcalis végétaux; mais on confondait ainsi [illegible]corps entièrement différents sous le rapport de la composition [illegible]es caractères chimiques. Ce n'est que depuis quelques années [illegible]n est parvenu à distinguer parmi les tannins plusieurs principes [illegible]iculiers, tels que l'*acide gallotannique* ou tannin des noix de [illegible]e (§ 2053), l'*acide cafétannique* ou tannin du café (§ 2070), l'*acide [illegible]outannique* ou tannin du cachou (§ 2067), l'*acide morintan-[illegible]e* ou tannin du bois jaune (§ 2072), l'*acide quercitannique* ou [illegible]in du chêne rouvre (§ 2076), l'*acide quinotannique* ou tannin des [illegible]quinas (§ 2078), etc. L'écorce et les feuilles de la plupart de nos [illegible]res, comme les chênes, les pins, les sapins, les poiriers, les pru-

[1] Outre les tannins décrits dans ce chapitre, quelques chimistes admettent : l'*acide [illegible]rtannique* dans l'aspérule odorante, l'*acide rubitannique* dans les feuilles de ga-[illegible], l'*acide bohéique* dans le thé noir, l'*acide callutannique* dans la bruyère, l'*acide [illegible]otannique* dans les feuilles de rhododendron, l'*acide léditannique* dans le romarin [illegible]age, l'*acide pinitannique* dans l'écorce des pins, etc. Les expériences sur lesquelles [illegible]est basé pour admettre tous ces corps me paraissent trop défectueuses pour être [illegible]gnées dans ce livre. Voy. ROCHLEDER, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 202. [illegible]rn. *de Pharm.*, [3] XXIII, 476. — SCHWARZ, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXX, [illegible] — WILLICK, *ibid.*, LXXXII, 240. — KAWALIER, *Journ. f. prakt. Chem.*, LX, 321.

niers, contiennent des matières tannantes en quantité variabl en trouve même dans les fruits : tout le monde sait que les et les pommes noircissent légèrement dans la partie fraîch entamée par une lame de couteau. Plusieurs végétaux non c contiennent une si grande quantité de tannin, qu'on peut l ployer avec avantage dans la teinture et la tannerie; tels sou housier (*Arbutus uva ursi*), qui est très-riche : plusieurs e d'*Epilobium*; la tormentille (*Tormentilla erecta*, L.); la bi (*Polygonum bistorta*, L.); la salicaire (*Lythrum salicaria*, L.

La composition et les métamorphoses chimiques ne sont c d'une manière certaine que pour le tannin de la noix de gal tannin, soumis à l'action des acides dilués, se dédouble en *gallique*, $C^{14}H^{6}O^{10}$ (§ 2056), et en glucose :

$$\underset{\text{Ac. gallotanniq.}}{C^{54}H^{22}O^{34}} + 8\,HO = 3\,\underset{\text{Ac. gallique.}}{C^{14}H^{6}O^{10}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Il est probable que les autres tannins se comportent d'un nière analogue[1].

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide gallique perd les él de l'acide carbonique, et se convertit en *acide pyrogalliq* $H^{6}O^{6}$; celui-ci peut aussi s'obtenir directement par la disti du tannin de la noix de galle.

Les autres tannins ne donnent pas d'acide pyrogallique. les tannins du café et du bois jaune, on obtient, dans les circonstances, de l'acide oxyphénique (§ 1395). Cet acide rapproché par sa composition de l'acide pyrogallique, car

Acide oxyphénique. . . . $C^{12}H^{6}O^{4}$.
Acide pyrogallique. . . . $C^{12}H^{6}O^{6}$.

L'acide oxyphénique se produit aussi par la distillation de l *chine* (§ 2068), substance contenue dans le cachou, et prol ment semblable à l'acide gallique.

Tous les tannins sont remarquables par l'avidité avec la ils absorbent l'oxygène, particulièrement en présence des a

[1] M. Laurent présume avec raison (*Compt. rend. de l'Acad.*, XXXV, 161) différents tannins sont holomogues; cependant les formules que ce chimiste a cr assigner à ces corps ne me semblent pas conformes à l'expérience.

[2] Peut-être l'acide oxyphénique est *l'hydrure d'oxyphényle*, et l'acide lique, l'oxyde hydraté correspondant :

Acide oxyphénique. . . . $C^{12}H^{5}O^{4}$ | H |
Acide pyrogallique. . . . $C^{12}H^{5}O^{4}O$ | HO |

se convertissent ainsi en des corps différemment colorés, rouges, ...s, noirs et mêmes verts : l'*acide tannoxylique* (§ 2063), l'*acide ...dique* (§ 2069), l'*acide rubinique* (§ 2071), le *rouge cinchonique* ...2079), etc., sont des produits de cette espèce, d'une compo...on d'ailleurs mal connue.

C'est aussi à cette facile oxydation des tannins qu'il faut attri...r les colorations bleues, noires ou vertes qu'ils présentent avec ...sels ferriques; on sait, du moins, que les sels ferriques, en co...ant les tannins, sont ramenés par eux à l'état de sels ferreux. Cette ...ction est fréquemment utilisée dans la teinture pour la colora...n des tissus en noir et en gris; la préparation de l'encre à écrire ...inaire repose également sur la réaction des sels ferriques avec ...s tannins.

Les tannins possèdent une autre propriété fort importante pour ...dustrie : ils se combinent avec la matière animale de la peau, et ...duisent ainsi une substance imputrescible, le *cuir*. On comprend, ...s le nom de *tannage*, les opérations à l'aide desquelles on dé...mine ce genre de combinaison. Nous y reviendrons plus loin ...nous occupant plus particulièrement de la peau animale.

Tannin de la noix de galle.

§ 2053. Acide gallotannique[1], ou tannin de la noix de galle, ...$^{26}O^{21}$ (Strecker). — Cette substance est contenue en quantité ...able dans les noix de galle, espèce d'excroissance qui se forme ...r les bourgeons à peine formés des jeunes rameaux du chêne des ...nturiers du Levant (*Quercus infectoria* Oliv.) à la suite de la pi...re d'un insecte, le *Cynips gallæ tinctoriæ;* c'est l'infusion aqueuse ...l'extrait alcoolique de ces noix de galle qui sert de réactif dans ...s laboratoires.

Le tannin du sumac paraît être le même corps (Stenhouse); ...is le tannin de l'écorce du chêne-rouvre est différent.

Pour préparer l'acide gallotannique, on emploie de préférence

[1] Braconnot, *Ann. de Chimie*, L, 376. — Pelletier, *Ann. de Chimie*, LXXXVII, ...— Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIV, 337. — Liebig, *Ann. der Chem. u. ...arm.*, X, 172. — Buechner, *ibid.*, LIII, 175, 349. — Stenhouse, *Philos. Magaz.* ...III, 417; XXIII, 331. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLV, I. — Wetherill, *Journ. ...Pharm.*, [3] XII, 107. — Mulder, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 124. — ...heikund. Onderzoeking. IV, 639. — Wackenroder, *Journ. f. prakt. Chem.*, XIV, 28. — Strecker, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXI, 247. *Compt. rend. de ...cad.*, XXXIX, 49.

l'espèce de noix de galle dite *galle noire*, qui en est le plus ri
L'acide gallotannique n'y est mêlé qu'avec de très-petites qua
de matières étrangères, et l'extrait de cette noix de galle peut
considéré comme du tannin assez pur, avec une très-petite qu
seulement d'acide gallique, ainsi qu'avec du gallotannate ou d
late de chaux et de potasse, sans compter une certaine matière b
qui se produit, en quantité plus ou moins considérable, par l'a
de l'air et aux dépens du tannin, pendant la dessiccation des
de galle ou l'évaporation de l'extrait.

M. Pelouze opère l'extraction de l'acide gallotannique au m
de l'éther ordinaire, dans un appareil de déplacement. Cet a
reil se compose d'une allonge longue et étroite, reposant su
carafe ordinaire et terminée à sa partie supérieure par un bou
de cristal. On introduit d'abord une mèche de coton dans la d
de l'allonge, et, par-dessus, de la noix de galle réduite en po
fine. On comprime très-légèrement cette poudre, et, lorsque
volume est égal à la moitié de la capacité de l'allonge, on a
de remplir celle-ci avec de l'éther du commerce. On bouch
parfaitement l'appareil et on l'abandonne à lui-même. Le lende
on trouve dans la carafe deux couches de liquide bien distin
l'une, éthérée et très-fluide, occupe la partie supérieure;
tre, plus pesante, sirupeuse et d'une couleur légèrement ami
reste au fond du vase et renferme du tannin. On lave ce de
avec de l'éther, et on le dessèche dans une étuve ou dans le vi

[1] Voici la composition des noix de galle, suivant M. Guibourt :

Acide gallotannique	65
— gallique (§ 2056)	2
— ellagique (§ 2061)	2
— luteogallique (§ 2061)	
Chlorophylle et huile volatile	0,7
Matière extrative brune	2,5
Gomme	2,5
Amidon	2
Ligneux	10,5
Sucre liquide	1,3
Albumine	
Sulfate de potasse	
Chlorure de potassium	
Gallate de potasse	
— de chaux	
Oxalate de chaux	
Phosphate de chaux	
Eau	11,5
	100,0

ne ainsi un résidu spongieux, comme cristallin, très-brillant, quefois incolore, mais plus souvent d'une teinte légèrement âtre. C'est du tannin pur, dont la saveur est franchement as-gente, sans amertume. 100 p. de noix de galle donnent par ce cédé de 35 à 40 p. de tannin.

Dans l'opération précédente, si, au lieu de l'éther aqueux ordi-re, on emploie de l'éther anhydre, et qu'on dessèche préalable-nt les noix de galle, on n'obtient pas de couche sirupeuse char-e de tannin; suivant M. Guibourt [1], l'éther anhydre s'empare du tannin, mais en produisant une matière tellement épaisse visqueuse qu'elle ne peut pas être expulsée, par voie de dépla-ment, de la poudre de noix de galle. Aussi l'extraction du tannin ge-t-elle toujours le concours de l'eau ou de l'alcool. M. Gui-rt recommande, comme particulièrement avantageux, l'emploi 20 p. d'éther anhydre et de 1 p. d'alcool.

M. Mohr [2] considère le rôle de l'eau comme nuisible plutôt qu'a-tageux dans le traitement des noix de galle, attendu qu'elle en fle la poudre, et la rend moins perméable à l'éther. Suivant ce rmacien, le rendement est toujours plus considérable par l'em-i de l'éther alcoolisé: volumes égaux d'éther anhydre et d'alcool 90 centièmes donnent passé 72 p. c. de tannin. Si l'on traitait noix de galle par l'alcool seul, celui-ci dissoudrait encore d'au-substances que l'éther en précipiterait ensuite sous forme de cons.

La méthode de déplacement, décrite précédemment, est excel-te pour l'extraction du tannin des noix de galle, mais elle ne vient pas au traitement d'autres parties végétales plus chargées substances étrangères que les noix de galle. Dans ce dernier s, on utilise quelquefois la propriété que possède le tannin de se mbiner avec les alcalis végétaux : à cet effet, on prépare un extrait eux de la partie végétale dont il s'agit d'isoler le tannin, et on précipite par l'acétate de quinine, de cinchonine, ou d'un autre cali, on lave le précipité, et on le dissout dans l'alcool. La solu-on étant ensuite mélangée avec de l'acétate de plomb, il se pro-it du tannate de plomb insoluble, tandis que l'alcali organique te dans la solution, à l'état d'acétate, et peut de nouveau servir même usage, après la précipitation de l'excès de plomb de la

[1] GUIBOURT, *Revue scientif.*, XIII, 32. — DOMISÉ, *Journ. de Pharm.*, [3] V, 231.
[2] MOHR, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXI, 352.

liqueur par l'hydrogène sulfuré. Enfin, le tannate de plomb à son tour été traité par ce sulfure, on filtre et l'on évapore le vide la liqueur filtrée. Pour purifier ce tannin ainsi obte faudrait de nouveau le dissoudre dans l'éther alcoolisé, sé les parties insolubles, et évaporer à siccité la liqueur étl limpide.

§ 2054. A l'état de pureté, l'acide gallotannique se présente la forme d'une matière incolore, amorphe, brillante, sans o et d'une saveur fort astringente, non amère. Ordinairement jaunâtre; cette teinte est due à l'action de l'air, et en partie à celle de la lumière. Il est fort soluble dans l'eau; sa sol rougit le tournesol. Il se dissout également dans l'alcool, ain dans l'éther anhydre; sa solution éthérée constitue un liquide peux qui ne se mélange pas avec une plus grande quantité d'é mais on peut, par de nouvelles additions d'acide gallotann transformer aussi celle-ci en un sirop contenant de 46 à 56 d'acide gallotannique (Mohr). Il est entièrement insoluble da huiles grasses et dans les huiles essentielles.

Desséché à 100° ou 120°, il renferme :

	Liebig.	Berzélius.	Pelouze.			Mulder.		Wetherill.	Strecker.		$C^{54}H$
Carbone . . .	51,5	51,5	51,1	50,9	50,5	51,5	52,1	50,63	52,5	52,2	52,3
Hydrogène. .	4,1	3,8	4,0	4,4	4,2	3,6	3,9	3,64	3,8	3,8	3,7
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	-

A l'abri de l'air, la solution aqueuse de l'acide gallotanniq conserve sans altération; on peut en séparer de nouveau l' gallotannique par l'addition de différents sels, tels que l'acéta potasse, le chlorure de potassium, le chlorure de sodium, etc.

Si l'on chauffe l'acide gallotannique à la température de l'l bouillante, il se forme de l'eau, de l'acide carbonique et un abon résidu brun-noir composé d'acide gallulmique (§ 2066). Si l'o chauffe l'acide gallotannique que vers 210 à 215°, on obtien l'acide carbonique, de l'acide pyrogallique et un résidu brun, c à-dire les mêmes produits que donne aussi l'acide galli avec cette différence qu'on ne peut éviter, avec l'acide gallot que, la production d'une quantité notable d'acide gallulm (Pelouze).

La solution de l'acide gallotannique précipite les sels ferri en noir violacé, et l'émétique en blanc gélatineux. Elle donne

la solution d'un grand nombre d'alcalis végétaux (quinine, bonine, brucine, strychnine, etc.), des précipités blancs peu so-s dans l'eau, très-solubles dans l'acide acétique. Elle précipite les solutions d'albumine et d'amidon.

rée dans une solution de gélatine maintenue en excès, la so-n de l'acide gallotannique produit un précipité blanc, soluble, nt à chaud, dans la liqueur surnageante. Si l'acide gallotanni-domine, le précipité, au lieu de se dissoudre par la chaleur, semble sous la forme d'une membrane grisâtre fort élastique; dant il n'est alors pas tout à fait insoluble, car la liqueur sur-nte colore les sels ferriques.

rsqu'on laisse l'acide gallotannique, pendant quelques heures, ntact avec un morceau de peau dépilée par la chaux et telle n l'introduit dans les fosses avec le tan, l'acide gallotannique sorbé en totalité, et l'eau qui le tenait en dissolution ne pro-plus la plus légère coloration avec les sels ferriques. Si l'acide nnique est mêlé avec de l'acide gallique, n'en contînt-il que 5 millièmes de son poids, la liqueur colore très-sensiblement bleu les sels ferriques. C'est le meilleur moyen de s'assurer présence de l'acide gallique dans le tannin de la noix de .

ivant Berzélius, l'acide gallotannique se combine avec des s plus énergiques en produisant des combinaisons solubles l'eau pure. Les combinaisons qu'il donne avec les acides mi-ux sont insolubles dans un excès de ces derniers : aussi la so-n aqueuse et concentrée de l'acide gallotannique est abon-ment précipitée en blanc par les acides sulfurique, chlorhydri-, phosphorique, arsénique et borique; suivant M. Stenhouse, de chlorhydrique la précipite d'une manière plus complète que de sulfurique. Les acides sélénieux, sulfureux, acétique, citri-, malique, succinique, oxalique et tartrique ne donnent pas de cipités. (Suivant M. Wackenroder, on obtiendrait des précipités l'acide oxalique et l'acide tartrique dans des solutions très-centrées.) D'après des expériences récentes de M. Strecker, les binaisons admises par Berzélius entre l'acide gallotannique et autres acides n'existent pas, et les précipités en question con-nt simplement en tannin plus ou moins imbibé des autres aci-, et tiennent à ce que le tannin est moins soluble dans les li-urs acides que dans l'eau pure.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide gallota que en se colorant en jaune brunâtre; si l'on chauffe la soluti elle devient pourpre et finalement noire, en dégageant de l'a sulfureux. Lorsqu'on fait bouillir l'acide gallotannique avec l'acide sulfurique étendu, il se convertit en acide gallique et glucose (Strecker) :

$$\underset{\text{Ac. gallotanniq.}}{C^{54}H^{22}O^{34}} + 8\,HO = 3\ \underset{\text{Ac. gallique.}}{C^{14}H^{6}O^{10}} + \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}}.$$

Cette équation se trouve confirmée par les proportions d'a gallique et de glucose qui se produisent par décomposition de cide gallique : M. Wetherill a obtenu comme maximum 87 p d'acide gallique, et M. Strecker, jusqu'à 22 p. c. de glucose.

Si l'on emploie de l'acide sulfurique moins étendu, il se pro une matière ulmique couleur de suie (*acide mélangallique* de S house), soluble dans l'alcool et dans l'ammoniaque; la solu ammoniacale de ce produit ulmique donne avec les sels métalli des précipités bruns ou couleur olive.

L'acide nitrique transforme promptement l'acide gallotann en acide oxalique, avec dégagement de bioxyde d'azote.

Le chlore colore la solution de l'acide gallotannique en ro puis en jaune, ensuite il la décolore et la décompose enti ment.

Une solution de potasse concentrée et bouillante transform cide gallotannique en acide gallique, et, si l'air est en contact le mélange, l'acide gallique ainsi produit se transforme en parti une substance ulmique (*acide tannomélanique*). Il ne se pro pas d'acide gallique si l'on sature d'acide gallotannique, à fr une solution de potasse moyennement étendue ; la liqueur abs alors promptement l'oxygène, et prend peu à peu une teinte ro foncée telle qu'elle paraît presque opaque. Une partie du tanni alors également convertie en un produit d'oxydation (*acide noxylique*). Une solution aqueuse d'acide gallotannique, incom tement neutralisée par l'ammoniaque, est d'un rouge jaunâtre prend peu à peu à l'air une teinte verdâtre; dans le cas d'un e d'ammoniaque, la liqueur prend immédiatement une teinte ro foncée.

Lorsqu'on traite l'acide gallotannique par un mélange d'am niaque caustique et de sulfite d'ammoniaque, on obtient un pro contenant de l'acide gallamique (§ 2059).

une solution d'acide gallotannique fort étendue, étant abandon-
au contact de l'air, perd peu à peu sa transparence, et dépose
matière grise cristalline, composée en grande partie d'acide
que. Si l'on fait l'expérience dans un tube gradué et avec du
oxygène, celui-ci s'absorbe lentement et se remplace par un
ume égal d'acide carbonique (Pelouze), en même temps qu'on
se former dans la liqueur des aiguilles d'acide gallique. Cette
amorphose de l'acide gallotannique en acide gallique s'effectue
promptement en présence des ferments, surtout en présence
la matière azotée contenue dans les noix de galle. (Voy. *Acide*
lique). La synaptase, la levûre de bière, l'albumine végétale,
bumine animale et la légumine ont une action fort douteuse
l'acide gallotannique en solution récente, et retardent plutôt
elles n'accélèrent sa transformation en acide gallique; si, au
traire, la solution d'acide gallotannique est ancienne, les fer-
ts précédents développent très-nettement de l'acide carboni-
e et de l'alcool (E. Robiquet), provenant évidemment du glu-
e qui se produit en même temps que l'acide gallique.

§ 2055. Les *gallotannates* sont peu connus sous le rapport de la
position. L'acide gallotannique décompose les carbonates avec
rvescence, et précipite la plupart des solutions métalliques.

Les sels à base d'alcali sont solubles, et possèdent une saveur as-
gente; leur solution ne précipite la gélatine qu'autant qu'un
re acide libre s'y trouve mélangé.

La solution des gallotannates s'altère promptement au contact de
r, surtout en présence d'un excès de base.

Le brome attaque vivement les gallotannates, en donnant une
ine brunâtre.

Le *sel d'ammoniaque* se produit lorsqu'on mélange peu à peu de
ites quantités de carbonate d'ammoniaque avec une solution
cide gallotannique; il se forme ainsi un précipité blanc qui
terreux, après la dessiccation dans le vide. Lorsqu'on fait passer
refus de l'ammoniaque gazeuse au sein d'une solution d'acide
llotannique dans l'alcool absolu, il se dépose des flocons blancs,
, dans le cas d'une forte concentration du liquide, une masse
nche et résinoïde qui devient friable après avoir été plusieurs
s lavée à l'alcool absolu. Desséché sur l'acide sulfurique, ce
duit forme une masse légèrement brunâtre, fort soluble dans
u.

Si l'on emploie de l'alcool aqueux dans la préparation p dente, le même produit se sépare sous la forme de gouttes ol neuses.

Le sel desséché sur l'acide sulfurique paraît renfermer C (NH^4)O^{34} ; il a donné à l'analyse :

	Buechner.		Calcul.
Carbone. . .	51,03	51,3	51,3
Hydrogène .	4,48	4,5	3,3
Azote. . . .	3,13	3,5	2,2

Le *sel de potasse* paraît renfermer $C^{54}H^{20}K^2O^{34}$. On l'obtie ajoutant une solution alcoolique de potasse à une solution mo nement concentrée d'acide gallotannique dans l'alcool, ju ce qu'on voie se former des veines rouges à la surface de queur. Il se produit ainsi des flocons blancs cristallins, qu'on à l'alcool ; exprimé et desséché, ce précipité est terreux soluble dans l'eau, et renferme :

	Buechner.		Calcul.
Carbone. . .	45,0	45,0	46,9
Hydrogène .	3,1	3,0	2,8
Potasse . . .	13,2	13,3	13,5

Un autre sel de potasse blanc et pulvérulent, moins solub précipite lorsqu'on ajoute goutte à goutte une solution d'acide lotannique, aqueuse et moyennement concentrée à une sol de carbonate de potasse.

Le *sel de soude* paraît contenir $C^{54}H^{20}Na^2O^{34}$ (à 100°). On tient comme le sel de potasse. Desséché au bain-marie, il f une masse légère, terreuse, jaunâtre, qui, délayée dans l'eau vient gluante comme de l'eau gommée, et se dissout aisément une plus grande quantité d'eau. Il renferme :

	Buechner.			Calcul.
Carbone.	46,7	46,1	46,9	48,9
Hydrogène. . . .	3,3	3,1	3,4	3,0
Soude	10,7	10,0	11,0	9,3

Le *sel de baryte* a une composition différente, suivant son de préparation. Lorsqu'on mélange du chlorure de baryum une solution de gallotannate de soude, on obtient des flo blancs, légers, presque insolubles dans l'eau froide, solubles e

[illegible]te quantité dans l'eau bouillante. Ce sel paraît renfermer $C^{14}H^{10}$ [illegible]O^{24} (à 100°); il a donné, en effet :

	Buechner.	Calcul.
Carbone. . .	39,7	43,0
Hydrogène. .	2,8	2,6
Baryte . . .	20,7	20,2

On obtient un sel d'une autre composition en introduisant du carbonate de baryte récemment précipité dans une solution bouillante d'acide gallotannique, tant qu'il se produit une effervescence; on concentre par l'évaporation la liqueur filtrée et l'on y ajoute de l'alcool absolu. Il se produit ainsi un abondant précipité blanc, pulvérulent, renfermant à 100° :

	Buechner.
Carbone. . . .	33,8
Hydrogène. . .	2,3
Baryte.	32,2

Le *sel de chaux* s'obtient sous la forme d'un précipité blanc, si l'on mélange ensemble des solutions assez concentrées de gallotannate d'ammoniaque et de chlorure de calcium; le précipité est soluble dans l'eau pure. Lorsqu'on mélange une solution d'acide gallotannique avec un excès d'hydrate de chaux, il se produit un *sous-sel* presque insoluble, et la liqueur ne retient plus que des traces d'acide gallotannique.

Le *sous-sel de magnésie* s'obtient sous la forme d'une combinaison très-peu soluble par la digestion d'une solution d'acide gallotannique avec de l'hydrate ou du carbonate de magnésie; la liqueur ne retient que des traces d'acide, si l'on a employé un excès de magnésie.

Le *sel de zinc* est un précipité blanc qu'on obtient en mélangeant un gallotannate à base d'alcali avec du sulfate de zinc.

Le *sel de cuivre* constitue des flocons volumineux, brun-jaunâtre, qui se produisent par l'addition de l'acide gallotannique à une solution d'acétate de cuivre. Si l'on verse goutte à goutte le sel de cuivre dans la solution du tannin, le précipité est d'un blanc rougeâtre, et se dissout entièrement dans l'ammoniaque. (Suivant M. Wackenroder, la solution ammoniacale ne précipite pas par l'hydrogène sulfuré.)

Le *sel ferreux* est un précipité blanc et gélatineux qui se produit par le mélange de solutions concentrées de sulfate ferreux et

d'acide gallotannique. Le précipité ne se forme pas dans des liqueurs étendues.

Lorsqu'on abandonne le mélange au contact de l'air, il s'y produit un précipité noir bleuâtre, par suite de la peroxydation du sel ferreux. Ce précipité, qui forme la matière colorante de l'encre ordinaire, se produit immédiatement par le mélange d'un sel ferrique avec un excès d'acide gallotannique. Cette réaction est très sensible, et permet de découvrir les moindres traces de cette substance. Si l'on emploie un excès de sulfate ferrique, et qu'on y fasse tomber le tannin goutte à goutte, il ne se produit ni précipité ni coloration, le sel ferrique se réduisant aux dépens du tannin à l'état de sel ferreux; la même réduction s'effectue si l'on fait bouillir le précipité noir formé par le sel ferrique en présence d'un excès d'acide tannique; il se dégage alors de l'acide carbonique et le mélange se décolore. Le précipité noir, séché à 120°, a donné 12,02 p. c. de peroxyde de fer (Pelouze); la formule $C^{54}H^{19}fe^{3}O^{34}$ en exigerait 11,92.

Le *sel d'antimoine* est un précipité blanc gélatineux très-peu soluble, qu'on obtient en mélangeant l'émétique avec l'acide gallotannique. Ce précipité présente une composition semblable à celle du sel ferrique (Pelouze).

Le *sel d'étain* se précipite à l'état de flocons blancs et volumineux par le mélange d'une solution de chlorure stanneux avec un gallotannate à base d'alcali ou avec de l'acide gallotannique; la précipitation est complète si le chlorure stanneux est employé en quantité suffisante.

Le *sel de plomb* présente une composition différente, suivant les circonstances de sa formation. Lorsqu'on mélange une solution d'acide gallotannique avec moins d'acétate de plomb qu'il n'en faut pour la précipiter entièrement, le précipité est blanc, et brunit légèrement par la dessiccation à l'air. Bouilli avec de l'eau bouillante, ce précipité perd une partie de son acide, en laissant un composé renfermant 34,21 p. c. d'oxyde de plomb (Berzélius). Ce sel renferme probablement $C^{54}H^{19}Pb^{3}O^{34}$ (Calcul, 36,2 p. c. d'oxyde).

Lorsqu'on chauffe de l'acide gallotannique avec de l'oxyde de plomb, il se dégage 4,4 p. c. d'eau; ce nombre correspond également à $C^{54}H^{19}Pb^{3}O^{34}$ (Strecker).

[1] fe = 2/3 Fe.

On obtient un autre sel de plomb en versant une solution d'acide llotannique dans une solution bouillante d'acétate de plomb, ayant soin de maintenir celle-ci en excès. Il se produit ainsi un cipité jaunâtre et pulvérulent. On est sûr de l'obtenir à l'état pureté si on le maintient en ébullition dans le liquide où il s'est mé, en présence d'un excès d'acétate de plomb et d'un peu d'a- e acétique libre. Il est presque insoluble. Séché à 100°, il paraît fermer $C^{54}H^{19}Pb^{3}O^{34}$, 6 PbO :

	Liebig.			Calcul.
Carbone.	20,2	»	»	20,2
Hydrogène. . . .	1,1	»	»	1,1
Ox. de plomb . .	63,8	63,7	63,0	63,0

Suivant M. Strecker, les précipités qu'on obtient avec l'acide llotannique et l'acétate de plomb contiennent, par rapport à , de 3 à 10 atomes de plomb.

Le *sel d'argent* forme un abondant précipité rouge-brun, lors- on verse goutte à goutte du nitrate d'argent dans une solution cide gallotannique. Si l'on verse l'acide tannique dans le nitrate gent, on obtient un précipité noir, renfermant de l'argent mé- lique.

Le *sel de mercure* qu'on obtient avec le nitrate mercureux et le llotannate de potasse est un précipité jaune; celui-ci se dissout s un excès de nitrate mercureux, et la solution dépose peu à peu mercure métallique.

Le sel mercurique est un précipité rouge brique, insoluble dans excès de nitrate mercurique, mais il se dissout dans l'acide lorhydrique, et la solution se trouble peu à peu par la formation chlorure mercureux.

§ 2056. *Acide gallique*, $C^{14}H^{6}O^{10}$ + 2 aq. — Ce corps [1], décou- rt par Schéele, existe tout formé dans plusieurs plantes, et btient artificiellement par la métamorphose de l'acide gallotan- lique. M. Pelouze et M. Strecker ont fait connaître sa composition ses transformations.

[1] Schéele (1785), *Opuscula*, II, 224. — Berzélius, *Ann. de Chimie*, XCIV, 303. — Braconnot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, IX, 181. — Chevreul, *Encyclop. méthod.*, VI, 30. — Pelouze, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LIV, 337. — Liebig, *Ann. der Chem. Pharm.*, X, 172; XXVI, 126. — Robiquet, *l'Institut*, 1836, n° 161; *Ann. der hem. u. Pharm*, XIX, 204. *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIV, 385. *Journ. de harm*, févr. 1839. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXX, 229. — Buchner, *Ann. der hem. u. Pharm*, LIII, 175, 349.

Selon M. Avequin, on le rencontre particulièrement dans les graines de mango[1] (*Mangifera indica*, L.), d'où on peut l'extraire par une simple macération dans l'eau (1 kil. de graines donne environ 70 grammes d'acide gallique).

M. Kawalier[2] l'a trouvé dans les feuilles de busserole (*Arctostaphylos uva ursi*, Spreng.). Suivant M. Stenhouse[3], il est également contenu dans les gousses de libidibi (fruits du *Cæsalpinia coriaria* Willd.), dans les cupules du chêne vélani (*Quercus Ægylops*, L.) et surtout dans le sumac des corroyeurs (feuilles et jeunes rameaux du *Rhus coriaria*, L.). Higgins[4] indique aussi l'existence de l'acide gallique dans les fleurs d'arnica (*Arnica montana*, L.), dans les racines d'ellébore noir (*Helleborus niger*, L.), d'ellébore blanc (*Veratrum album*), de colchique d'automne (*Colchicum autumnale*), dans l'écorce de *Strychnos nux-vomica*, etc.; mais l'assertion de Higgins n'a pas encore été vérifiée par l'analyse. Suivant M. Heumann[5], l'écorce de pommier renfermerait beaucoup d'acide gallique, avec un tannin différent de l'acide gallotannique. Les noix de galle ne renferment que de très-petites quantités d'acide gallique.

Lorsqu'il s'agit d'extraire l'acide gallique des parties végétales contenant en même temps du tannin, on opère, suivant M. Stenhouse, de la manière suivante : on précipite les infusions végétales par une solution de gélatine, on évapore à siccité la liqueur séparée du précipité, et l'on épuise le résidu par de l'alcool bouillant. La solution alcoolique ayant ensuite été évaporée, on reprend le nouveau résidu par de l'éther, qui s'empare de l'acide gallique, et le dépose à l'état cristallisé par l'évaporation. On le redissout dans l'eau bouillante, et on le purifie par plusieurs cristallisations, en employant au besoin le charbon animal pour le décolorer.

Il est bien plus avantageux de préparer l'acide gallique par la métamorphose du tannin des noix de galle. Plusieurs procédés peuvent être employés : le plus simple consiste à abandonner les galles en poudre au contact de l'air, pendant un mois environ, à une température de 20 à 25 degrés, en les entretenant constamment humectées. La poudre se gonfle ainsi, et se couvre de moi-

[1] Avequin, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XLVII, 20.
[2] Kawalier, *Journ. de Pharm.*, [3] XXIII, 477.
[3] Stenhouse, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLV, 1.
[4] Higgins, *Allgem. Journ. der Chem. u. Phys. de Scherer*, V, 46.
[5] Heumann, *Repertor. f. Pharmac. de Buchner*, [2] XXXI, 324.

issures. On exprime le liquide qui la mouille ; il contient beaucoup de matière colorante brune, et ne renferme en dissolution que fort peu d'acide gallique. On dissout ce dernier en traitant le résidu par l'eau bouillante, et l'on purifie par le charbon animal les cristaux déposés par le refroidissement et redissous dans 8 fois leur poids d'eau bouillante. Le rendement est d'environ 20 p. c. du poids des noix de galle employés, et même quelquefois plus considérable.

Le procédé précédent exige beaucoup de temps, mais il est aussi le moins coûteux. Il repose sur l'action exercée par une espèce de ferment azoté sur le tannin contenu dans la noix de galle[1]. L'accès de l'oxygène n'est pas absolument nécessaire pour l'accomplissement de cette métamorphose (Robiquet), mais il suffit que le tannin soit en contact avec un ferment quelconque, soit avec celui qui se trouve naturellement dans la noix de galle, soit avec de la levûre de bière, avec de la chair putréfiée ou avec toute autre substance putrescible (Larocque).

Le tannin de la noix de galle se convertit bien plus rapidement en acide gallique par l'action des acides ou des alcalis. Suivant M. Liebig, il suffit pour cela de précipiter une solution de tannin par l'acide sulfurique, et d'introduire le précipité dans de l'acide sulfurique moyennement étendu et bouillant, tant qu'il s'en dissout; l'ébullition ayant été maintenue pendant quelques minutes, la liqueur dépose par le refroidissement des cristaux d'acide gallique fort colorés. Après les avoir purifiés d'acide sulfurique par plusieurs cristallisations, on les fait dissoudre dans l'eau bouillante et l'on précipite la solution par de l'acétate de plomb; on lave le précipité, on le délaye dans l'eau bouillante et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. Le mélange filtré bouillant dépose par le refroidissement des cristaux incolores.

D'après la remarque de M. Stenhouse, la transformation du tannin en acide gallique s'effectue aussi bien par l'acide chlorhydrique que par l'acide sulfurique, mais le rendement varie considérablement suivant la concentration des acides. M. Stenhouse trouve de l'avantage à étendre l'acide sulfurique de 7 à 8 fois son poids d'eau et à maintenir le mélange en digestion pendant un jour,

[1] Robiquet, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LXIV, 385. — Larocque, *Journ. de Pharm.*, XXVII, 197. — E. Robiquet, *ibid.*, [3] XXIII, 241.

Suivant M. E. Robiquet, le ferment des noix de galle serait le même que la pectase (§ 1008) qui agit dans la fermentation pectique.

en ayant soin de remplacer de temps à autre l'eau vaporisée; ensuite il concentre la liqueur à une douce chaleur. Elle dépose alors par le refroidissement des cristaux à peine colorés, dont le poids est presque égal (?) à celui du tannin employé, et qu'une nouvelle cristallisation rend aisément incolores. Un acide sulfurique plus concentré donne bien moins de produit, une grande partie de l'acide gallique se transformant alors en une matière ulmique colorée. Le même résultat s'obtient avec l'acide chlorhydrique, s'il n'est pas suffisamment étendu.

L'emploi de la potasse pour la préparation de l'acide gallique n'est guère à recommander à cause de l'oxydation prompte que ce corps éprouve sous l'influence des alcalis. Pour transformer le tannin, il faut employer une lessive de potasse bouillante (faite avec 1 p. d'hydrate sec et 2 p. d'eau), y introduire le tannin par petites portions, laisser refroidir la liqueur colorée, et la sursaturer par l'acide acétique. Elle se prend alors en une bouillie qu'on exprime et qu'on décolore par le charbon animal, après avoir dissous les cristaux dans l'eau bouillante. Il est nécessaire aussi d'ajouter à la liqueur un peu d'acide chlorhydrique pour décomposer le gallate de potasse que les cristaux pourraient contenir. (On n'en obtient ainsi qu'environ 56 à 60 p. c. du tannin employé.) On peut dans cette préparation, employer un extrait aqueux de noix de galle, rapproché à consistance de sirop; mais les cristaux d'acide gallique ne se décolorent alors qu'imparfaitement par le charbon animal. Suivant M. Buechner, on parvient à les purifier en les traitant par l'alcool, qui s'empare de l'acide gallique et dissout assez mal la matière brune; par l'évaporation, la solution alcoolique dépose des cristaux presque incolores; on en complète la purification par une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante.

§ 2057. L'acide gallique cristallise en longues aiguilles soyeuses, ou en prismes obliques rhomboïdaux appartenant au système trichnique[1]. Combinaison observée, $oP.\ 'P.\infty\ ,'P.\infty\ P'_{,}.\infty\ P\infty$. Inclinaison des faces, $'P : \infty\ P\infty = 95°$; $'P : \infty\ ,'P = 125°20'$; $\infty\ P\infty : \infty\ ,'P = 84°$; $\infty\ ,'P : \infty\ P'_{,} = 160°$; $'P : oP = 116°$; $\infty\ P\infty : oP = 150°$ environ. Clivage parallèlement à $'P$, moins net parallèlement à $\infty\ P\infty$. Les cristaux sont sans odeur, d'une saveur astringente légèrement acidule; ils se dissolvent dans 100 p. d'eau froide et dans 3 p. d'eau bouillante; la solution rougit le tournesol. Ils

[1] Brooke, *Annales of. Philos.*, VI, 119

sont fort solubles dans l'alcool, beaucoup moins solubles dans l'éther. Ils perdent 9,5 p. c. = 2 atomes d'eau par la dessiccation à 100.

Desséché, l'acide gallique a donné les résultats suivants [1] :

	Pelouze.			Liebig.		Stenhouse [2].						$C^{14}H^6O^{10}$.
						a	*a*	*b*	*b*	*c*	*c*	
Carbone. .	49,3	49,6	49,4	49,17	49,38	49,4	49,0	49,5	49,1	49,4	49,2	49,41
Hydrogène.	3,8	3,6	3,6	3,65	3,38	3,6	3,8	3,8	3,7	3,7	3,7	3,53
Oxygène. .	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	47,06
												100,00

Lorsqu'on chauffe l'acide gallique sec dans un bain d'huile, à 210 ou 215°, il se décompose entièrement, suivant M. Pelouze, en acide carbonique et en acide pyrogallique (§ 2064) :

$$\underset{\text{Ac. gallique.}}{C^{14}H^6O^{10}} = C^2O^4 + \underset{\text{Ac. pyrogalliq.}}{C^{12}H^6O^6}.$$

Si on le chauffe brusquement à 240 ou 250°, il se produit encore de l'acide carbonique; mais, au lieu de l'acide pyrogallique, on obtient de l'eau et une matière noire ulmique (§ 2066). Celle-ci ne se produit pas, d'après Robiquet, si l'on maintient l'acide gallique pendant quelques heures à 230°; dans ce cas on obtient un résidu brunâtre et brillant, extrêmement soluble dans l'eau, précipitant la gélatine, mais ne précipitant pas les alcalis végétaux.

A l'abri de l'air, la solution de l'acide gallique se conserve sans altération; mais, en présence de l'oxygène, elle dépose peu à peu un sédiment noir, en développant de l'acide carbonique; cette altération est encore plus rapide sous l'influence des alcalis.

A l'état de pureté, la solution de l'acide gallique ne précipite ni la gélatine ni les sels des alcalis végétaux; mais, mélangée avec de la gomme, elle précipite la gélatine. Elle colore en bleu foncé les sels ferriques.

Maintenu en ébullition au contact de l'air, avec un excès de potasse concentrée, l'acide gallique se transforme entièrement en un acide noir (*acide tannomélanique*, § 2063).

[1] L'acide gallique paraît être un homologue de l'acide coménique (§ 718). On a en effet :

Acide gallique. . . .	$C^{14}H^6O^{10}$
Acide coménique. . .	$C^{12}H^4O^{10}$
Différence.	C^2H^2.

[2] Les analyses de M. Stenhouse ont été faites sur l'acide gallique : *a* directement extrait du sumac, *b* préparé par la métamorphose du tannin du sumac au moyen de l'acide sulfurique, *c* directement extrait des gousses de libidibi. Les analyses de M. Pelouze et de M. Liebig se rapportent à de l'acide gallique préparé avec la noix de galle.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'air la solution de l'acid gallique additionnée de bicarbonate de chaux, la liqueur devient peu à peu bleuâtre, et finalement indigo foncé, en déposant un léger précipité vert bleuâtre. Si, au lieu d'abandonner la solution, on la porte immédiatement à l'ébullition, il se précipite du carbonate de chaux; la liqueur reste d'abord incolore, mais en se refroidissant elle bleuit peu à peu. Quand cette coloration a acquis son plus haut degré d'intensité, on peut précipiter des flocons bleu-foncé par l'addition de l'alcool ou d'un mélange d'alcool et d'éther. Mélangée avec un acide, la liqueur bleue devient d'un beau rouge; la chaux rétablit la couleur bleue. M. Wackenroder[1] attribue ces phénomènes de coloration à un acide particulier qu'il appelle *gallérythronique*[2]. Cet acide paraît aussi se former par l'action prolongée de l'air sur les précipités produits par un excès d'ammoniaque caustique dans les solutions faites avec le chlorure de calcium, de baryum, ou de strontium.

Lorsqu'on chauffe l'acide gallique avec une solution concentrée de chlorure de calcium, il s'y dissout et développe bientôt de l'acide carbonique; à 120°, le liquide dépose une poudre jaune et cristalline qui rougit le tournesol humide; abandonnée pendant quelque temps sur du papier, celle-ci communique aux points de contact une teinte noire (Robiquet).

Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique perd les éléments de l'eau et se convertit en acide rufigallique (§ 2060) :

$$\underset{\text{Ac. gallique.}}{C^{14}H^{6}O^{10}} = \underset{\text{Ac. rufigallique.}}{C^{14}H^{4}O^{8}} + 2\,H\Theta.$$

L'acide nitrique attaque promptement l'acide gallique et le transforme en acide oxalique.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse d'acide gallique, elle se colore en jaune ou en brun, mais peu à peu elle perd de nouveau cette teinte, et l'acide est alors entièrement détruit; on ne connaît pas les produits de cette métamorphose.

Les sels d'argent et d'or sont réduits à l'état métallique par l'acide gallique.

§ 2058. Les *gallates* forment trois séries de sels, l'acide gallique étant tribasique (Strecker) :

[1] WACKENRODER, *Archiv der Pharm.*, XXVIII, 39.
[2] BERZÉLIUS le nomme *acide cyanogallique*.

ls trimétalliques. . . . . $C^{14}H^3M^3O^{10} = C^{14}H^3O^7, 3\,MO$
— bimétalliques. . . . . $C^{14}H^4M^2O^{10} = C^{14}H^3O^7, 2\,MO, MO$
— unimétalliques, dits acides. $C^{14}H^5MO^{10} = C^{14}H^3O^7, MO, 2\,HO$.

n connaît aussi des sous-sels et des sels suracides (combinai- des sels acides avec l'acide gallique).

l'état sec, les gallates se conservent sans altération ; en solution, ne se décomposent pas non plus en présence d'un peu d'acide que libre ; mais ils s'altèrent promptement sous l'influence excès d'alcali, en absorbant l'oxygène, et en se colorant en n ou en noir.

Les gallates sont vivement attaqués par le brome, et donnent une me brunâtre.

La composition des gallates a été particulièrement étudiée par Th. Buechner.

Le sel d'ammoniaque acide, $C^{14}H^5(NH^4)O^{10} + 2$ aq., s'obtient en nt passer un courant d'ammoniaque sèche au sein d'une so- on d'acide gallique dans l'alcool absolu ; le sel se dépose quand queur est près d'être saturée. (Si l'on opérait avec une solution l'acide gallique dans l'eau ou dans l'alcool aqueux, la liqueur se lorerait en vert.) On lave le produit avec de l'alcool, pour enle- r l'excès d'ammoniaque, puis on verse un peu d'eau sur le sel, et n porte à l'ébullition ; par le refroidissement, le gallate d'am- oniaque acide cristallise en fines aiguilles, légèrement colorées en run. Ce sel ne perd pas d'eau à 100° ; il a donné à l'analyse :

	Buechner.		Calcul.
Carbone. . . .	40,9	41,0	40,97
Hydrogène. . .	5,4	5,3	5,36

Le même sel paraît s'obtenir quelquefois sans eau de cristalli- sation. M. Liebig, en effet, a trouvé dans un sel préparé par Ro- biquet[1] :

	Liebig.			Calcul.
Carbone. . . .	45,6	46,9	45,8	44,92
Hydrogène. . .	4,5	4,4	4,5	4,81

On ne connaît pas le gallate d'ammoniaque neutre.

Le sel de potasse suracide renferme $2\,C^{14}H^5KO^{10}, C^{14}H^6O^{10} + 2$

[1] Les différences entre le calcul et les expériences sont dues peut-être à ce que le sel analysé avait perdu par la dessiccation un peu d'ammoniaque.

aq. (à 100°), et constitue un trigallate. Lorsqu'on traite l'acide gallique par la potasse, quelles que soient d'ailleurs les précautions qu'on y apporte, le mélange se colore toujours par l'effet d'une oxydation de l'acide gallique au contact de l'air. On ne réussit à obtenir un sel de potasse pur qu'autant que celui-ci est précipité au moment même de sa formation : c'est ce qui arrive si l'on opère avec des dissolutions alcooliques, en ayant soin d'éviter l'emploi d'un excès de potasse. Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution alcoolique de potasse dans la solution alcoolique de l'acide gallique, il se forme aussitôt un précipité blanc qui se redissout d'abord; on continue d'ajouter lentement la liqueur alcaline jusqu'à ce qu'il se forme à la surface des veines verdâtres qui ne disparaissent pas par l'agitation; alors le trigallate de potasse se dépose sous la forme de flocons blancs. On jette ceux-ci sur un filtre, et on les lave à l'alcool, de manière à enlever l'excès d'acide gallique. Le sel ainsi obtenu se dissout aisément dans l'eau, en donnant un liquide brunâtre qui, concentré, précipite par l'alcool absolu de petites aiguilles colorées en brun. Sa dissolution aqueuse est fort acide au papier.

Le trigallate de potasse a donné à l'analyse :

	Buechner.		Calcul.
Carbone.	41,5	41,2	42,34
Hydrogène. . . .	3,3	3,2	2,93
Potasse.	15,1	15,5	15,31

On ne connaît pas le gallate de potasse neutre.

Le *sel de soude acide*, $C^{14}H^{5}NaO^{10} + 6$ aq., se prépare avec les mêmes précautions que le sel de potasse, et se présente sous la forme de petites aiguilles, contenant 22,0 p. c. = 6 atomes d'eau de cristallisation, qui se dégagent à 100°.

Le *sel de baryte acide*, $C^{14}H^{5}BaO^{10} + 3$ aq., se prépare de la manière suivante : on verse du carbonate de baryte, récemment précipité, dans une solution concentrée et bouillante d'acide gallique, tant qu'il se produit une effervescence; on étend d'eau la liqueur, on la fait bouillir quelques minutes, on la jette sur un filtre, et on concentre par l'ébullition la liqueur filtrée. Il se produit ainsi des croûtes cristallines qu'on enlève à mesure qu'elles se forment; il ne s'en dépose pas par le refroidissement de la liqueur. Plus l'évaporation est rapide, plus les cristaux sont purs et blancs. Ils

peu solubles dans l'eau, et insolubles dans l'alcool. Ils ne perrien de leur poids par la dessiccation à 100°.

e même sel se précipite par le mélange du chlorure de baryum de l'acide gallique et un excès d'ammoniaque; le précipité ère promptement au contact de l'air.

Une solution de bigallate de soude ne précipite ni le chlorure de yum, ni l'acétate de baryte.

Le sel de strontiane acide, $C^{14}H^{5}SrO^{10} + 4$ aq., se prépare comme igallate de baryte. Il forme de petites aiguilles peu solubles s l'eau, insolubles dans l'alcool.

Le sel de chaux acide, $C^{14}H^{5}CaO^{10} + 3$ aq., forme de petites aiilles qu'on obtient comme les deux sels précédents; les cristaux t peu solubles dans l'eau, fort acides et insolubles dans l'alcool. ne perdent rien de leur poids à 100°.

Le sel de magnésie, $C^{14}H^{4}Mg^{2}O^{10} + 4$ aq., s'obtient en faisant illir de l'acétate de magnésie avec un excès d'acide galne. On évapore presque à siccité, et l'on reprend par l'alcool, i enlève l'acide gallique non combiné. Le gallate de magnésie btient ainsi sous la forme d'une poudre blanche légère, fort peu luble dans l'eau.

On obtient des *sous-sels de magnésie* d'une composition vable, blancs, cristallins et fort peu solubles, en traitant le carbote de magnésie par de l'acide gallique. Lorsqu'un liquide nferme de l'acide gallique libre, on peut enlever celui-ci enirement en le traitant par un excès de carbonate de magnésie.

Le *sous-sel d'alumine* est aussi peu soluble que le sous-sel de gnésie. Si l'on traite à l'ébullition une solution d'acide gallique r de l'hydrate d'alumine récemment précipité, et qu'on sépare dépôt par le filtre, on ne trouve plus d'acide gallique dans la ueur filtrée. Une solution d'alun ne précipite l'acide gallique ni chaud ni à froid, mais par l'addition d'une solution d'acétate de nde, il se précipite à chaud du sous-gallate d'alumine.

Le sous-sel de zinc, $C^{14}H^{4}Zn^{2}O^{10},2ZnO$ (à 100°), se dépose sous la rme d'un précipité blanc et volumineux lorsqu'on verse de l'acide llique dans une solution d'acétate de zinc maintenu en excès. es gallates acides à base d'ammoniaque, de potasse et de soude, écipitent également les sels de zinc solubles.

Le *sous-sel de nickel* est un sel vert fort peu soluble qu'on obtient traitant l'acide gallique par du carbonate ou de l'hydrate de

nickel. Sa composition varie suivant les circonstances où on le pare. On peut entièrement enlever l'acide gallique d'une lic en la traitant à chaud par l'hydrate de nickel.

Le *sel de cobalt*, $C^{14}H^4Co^2O^{10}+6$ aq. (à 100°), se dépose sc forme d'une poudre cramoisie lorsqu'on fait bouillir une sol d'acétate de cobalt avec un excès d'acide gallique, et que l'on centre la liqueur par l'évaporation. On obtient des *sous-sels* composition variable en traitant une solution bouillante d': gallique par de l'hydrate de cobalt.

Le *sel de fer* n'a pas encore été analysé. Les sels ferrique lorent la solution de l'acide gallique en bleu foncé; si l'on ch la liqueur, elle se décolore en dégageant de l'acide carboniq sel ferrique est alors réduit à l'état de sel ferreux.

Lorsqu'on fait dissoudre séparément, dans l'alcool, de l' gallique et du sulfate ferrique desséché, qu'on mélange les solutions, et qu'on chauffe le mélange à 60 ou 70°, il se colo beau bleu, en même temps qu'il se produit un dépôt blanc et tallin de sulfate ferreux [1]; ce dépôt est accompagné de goutte résinoïdes qui se concrètent par le refroidissement (Persoz[2]).

Le *sel de manganèse*, $C^{14}H^4Mn^2O^{10}+3$ aq. (?), se précipite sc forme d'une poudre blanche, grenue et cristalline, lorsqu'on ch ensemble des solutions concentrées d'acide gallique et d'ac de manganèse. Le sel brunit promptement par la dessiccation

Le *sel de chrome* ne paraît pas exister. On n'observe au réaction en faisant bouillir une solution d'alun, de chrome c sulfate de chrome avec la solution d'un gallate à base d'alcal n'obtient pas non plus de gallate de chrome en introduisan l'hydrate de chrome dans une solution bouillante d'acide gall

Le sel d'antimoine, $C^{14}H^5(SbO^2)O^{10}$ (?), constitue un précipité b peu cristallin, qu'on obtient en mélangeant avec de l'émétique solution d'acide gallique ou de gallate à base d'alcali.

Le *sous-sel d'étain*, $C^{14}H^4Sn^2O^{10},2SnO$, s'obtient sous la f d'un précipité blanc et cristallin, lorsqu'on ajoute de l'acide lique à une solution de protochlorure d'étain préalablement tralisé par de l'ammoniaque.

[1] Le sulfate ferreux est insoluble dans l'alcool, tandis que le sulfate ferrique s' sout.

[2] Persoz, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXVII, 1064. — *Voy.* aussi : Barreswil, *C rend. de l'Acad.*, XVII, 739. — Wittstein, Repert. f. die *Pharm.* XLV, 289.

Le *sel de plomb*, $C^{14}H^4Pb^2O^{10}$ + aq. (à 100°), s'obtient lorsqu'on ajoute de l'acétate de plomb à une solution d'acide gallique chaude et maintenue en excès; il se dépose sous la forme d'un précipité blanc qui devient cristallin au sein de la liqueur. Il perd 1 at. d'eau vers 150°.

Le sel séché à 100° renferme :

	Liebig.	Buechner.	Calcul.
Carbone. . . .	21,6	21,8	21,8
Hydrogène. . .	1,6	1,6	1,3
Ox. de plomb.	58,1	57,7	58,1

Lorsqu'on mélange une solution d'acide gallique avec un excès d'acétate de plomb et qu'on chauffe le mélange, la liqueur filtrée ne renferme plus une trace d'acide gallique.

Le gallate de plomb, récemment précipité, se dissout aisément à chaud dans l'acide acétique concentré.

Le *sous-sel de plomb* renferme $C^{14}H^3Pb^3O^{10}$, PbO (Strecker). Lorsqu'on verse une solution d'acide gallique dans une solution bouillante d'acétate neutre de plomb maintenu en excès, il se produit d'abord un précipité blanc et floconneux (probablement de sel neutre), que l'ébullition transforme en un sous-sel jaune et cristallin. Celui-ci renferme :

	Liebig.		Buechner.		Strecker.		Calcul.
Carbone	14,8	14,5	14,4	13,8	»	»	14,2
Hydrogène . . .	0,5	0,5	0,5	0,5	»	»	0,5
Ox. de plomb .	76,2	76,0	76,4	76,5	75,9	76,1	75,8

§ 2059. L'*acide gallamique*[1], $C^{14}H^7NO^8$ + 3 aq., s'obtient de la manière suivante : on ajoute à une solution alcoolique d'acide gallotannique un mélange d'environ 1 p. de sulfite d'ammoniaque sursaturé et de 5 à 6 p. d'ammoniaque; la liqueur s'échauffe vivement et se fonce peu à peu, moins cependant que par l'ébullition de l'acide gallotannique avec l'ammonniaque seule. Si l'on fait la réaction peu à peu, on remarque qu'il se fixe beaucoup d'ammoniaque. (L'emploi du sulfite a pour but d'entraver l'action de l'air). Quand le produit sent légèrement l'ammoniaque, on l'évapore au bain-marie. On obtient ainsi une masse brune et gluante, composée

[1] A. Knop et W. Knop (1852), *Pharmacent. Centralblatt*, 16 juin 1852, n° 27. — Ces chimistes donnent à l'acide gallamique le nom d'*acide tannigénamique*, et le représentent *par la formule* $C^{14}H^{10}N^2O^{13}$ + 9 aq.

d'acide gallamique, d'une matière brune incristallisable, et quelquefois aussi de gallate d'ammoniaque. On la fait bouillir avec de l'alcool : il se forme ainsi deux couches, dont la supérieure, moins colorée, contient l'acide gallamique ; après l'avoir décantée, on reprend la couche brune inférieure par de nouvel alcool, et l'on répète plusieurs fois cette opération. Les liqueurs alcooliques déposent l'acide gallamique par l'évaporation ; on le fait cristalliser de nouveau dans de l'eau légèrement aiguisée d'acide chlorhydrique.

L'acide gallamique cristallise en belles lames d'un aspect gras, paraissant rectangulaires. A froid, il est peu soluble dans l'eau, encore moins soluble dans de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; à chaud, il est beaucoup plus soluble dans ces liquides. Sa solution réagit acide. Les cristaux perdent, à 100°, 13,8 p. c. (expérience, 13,9—14,3 p. c.) = 3 atomes d'eau.

Desséché à 120°, il a donné à l'analyse :

	A. et W. Knop.			$C^{14}H^{7}NO^{8}$.
Carbone. . .	50,60	»	»	49,7
Hydrogène .	4,06	»	»	4,1
Azote. . . .	8,61	9,5	8,17	8,2

Cette composition représente celle du bigallate d'ammoniaque moins 2HO.

La potasse décompose rapidement l'acide gallamique en le colorant en brun. Délayé dans l'ammoniaque, il se colore en bleu, en pourpre ou en brun, suivant le contact de l'air. Chauffé avec un mélange de soude et de chaux, il dégage de l'ammoniaque; si ce mélange est employé en quantité insuffisante, on observe aussi le dégagement d'un autre alcali volatil.

L'acide sulfurique concentré s'échauffe vivement avec l'acide gallamique; la masse se concrète, et, si l'on y ajoute de l'eau, il se précipite une poudre blanche (acide gallique ?)

La solution de l'acide gallamique donne avec l'acétate de plomb un sel qui contient de l'acide acétique.

Chauffé avec une solution concentrée et acidulée de bichlorure de platine, l'acide gallamique précipite tout son azote à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque, en même temps qu'il se détruit en produisant une forte effervescence.

§ 2060. *Acide rufigallique* ou paraellagique, $C^{14}H^{4}O^{8}+2$ aq. (Robiquet). — Cette substance, qui, à l'état sec, renferme les élé-

ments de l'acide gallique moins de l'eau, se forme par l'action de l'acide sulfurique sur l'acide gallique [1].

Lorsqu'on mélange 1 p. d'acide gallique avec 5 p. d'acide sulfurique concentré, il se produit peu à peu une bouillie qui, doucement échauffée, perd sa consistance, devient jaunâtre, et acquiert graduellement une teinte cramoisie. Quand la température est arrivée à 140°, la liqueur est gluante et dégage de l'acide sulfureux. On la laisse refroidir, et on la verse goutte à goutte dans de l'eau froide : il se produit ainsi un abondant précipité brun-rouge, en partie gélatineux, en partie cristallin. On sépare par des lévigations la partie cristalline, et on la lave sur un filtre. Sa quantité s'élève à plus de 50 p. c., et même quelquefois à 70 p. c. de l'acide gallique employé.

L'acide rufigallique ainsi obtenu forme des grains cristallins d'un brun de kermès, qui dégagent, à 120°, 10,6 p. c. = 2 atomes d'eau, en perdant leur brillant. Il est presque insoluble dans l'eau, dont il exige près de 3500 parties. Chauffé fortement au contact de l'air, il se charbonne en plus grande partie, en se recouvrant de petits prismes, d'un rouge de cinabre.

Il se dissout dans la potasse. L'acide carbonique de l'air ne sépare de la liqueur aucune combinaison peu soluble; ce n'est qu'à la longue qu'il s'y dépose des cristaux colorés.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide rufigalliquè avec un morceau d'étoffe mordancée à l'alun ou aux sels de fer, on obtient les mêmes nuances qu'avec la garance, seulement moins vives.

§ 2961. *Acide ellagique* [2] ou bézoardique, $C^{28}H^{6}O^{16} + 4$ aq. — Ce corps, suivant M. Chevreul, se forme, en même temps que l'acide gallique, lorsqu'on abandonne au contact de l'air une infusion de noix de galle; il se dépose alors sous la forme d'une poudre grise ou blanc fauve. En lavant ce dépôt à l'eau bouillante, on en extrait l'acide gallique; on reprend le résidu insoluble par une lessive de potasse qui dissout l'acide ellagique, et l'on précipite celui-ci par un acide.

Selon M. Guibourt [3], l'acide ellagique est contenu en très-petite

[1] Robiquet (1836), *l'Institut*, 1836, n° 161, et *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XIX, 204.

[2] Chevreul (1815), *Ann. de Chim. et de Phys.*, IX, 329. — Braconnot, *ibid.*, IX, 187. — Pelouze, *ibid.*, LIV, 357. — Woehler et Merklein, *Ann. der Chem. u. Pharm.* LV, 334. — A. Gobel, *ibid.*, LXXXIII, 280.

[3] Suivant M. Guibourt (*Revue scientif*, XIII, 32) les noix de galle épuisées par l'éther contiennent, outre l'acide ellagique, un acide particulier, *l'acide luteogallique*. Pour

quantité dans le résidu des noix de galle épuisées par l'é

MM. Woehler et Merklein ont reconnu que l'acide ella constitue souvent certaines concrétions animales dites *béz orientaux*. Ces bézoards sont d'un vert olive foncé, qu fois brunâtres ou marbrés; ils sont ordinairement ovoïd réniformes, lisses, cassants, d'une texture conchoïde, e ferment une espèce de noyau autour duquel sont déposé couches concentriques. Leur odeur, faible, agréable et lant celle de l'ambre gris ou du musc, devient surtout s quand on les brise ou qu'on les dissout dans la potasse; ta sont de la grosseur d'une fève, tantôt ils atteignent cell petit œuf de poule. Ils se distinguent des bézoards d'acide fellique, en ce qu'au lieu de fondre par l'action de la chal se charbonnent en se recouvrant de cristaux jaunes.

La meilleure manière d'en extraire l'acide ellagique à l' pureté consiste à les traiter à froid, après les avoir pr leur noyau, par une lessive moyennement concentrée de p et à agiter le mélange jusqu'à dissolution complète; il faut de prendre des proportions de potasse telles qu'il ne se pas d'ellagate à l'état insoluble, et qu'il n'y ait pas un tro excès d'alcali. De même, il faut éviter d'échauffer la matièr essentiel que le flacon où l'on effectue la solution, conti moins d'air possible, parce qu'elle en absorbe vivement l'o Dès qu'elle s'est éclaircie, on la décante au moyen d'un sip l'on y fait arriver un courant de gaz carbonique. De cette n la plus grande partie de la matière se dépose à l'état d'ella potasse, sous la forme d'un précipité presque blanc, deven a peu gris-verdâtre; on jette celui-ci sur un filtre, et, après lavé à l'eau froide, on l'exprimeentre du papier joseph. Le filtré renferme encore de l'ellagate; on le précipite par l'acid hydrique, et l'on purifie le précipité par le procédé que nous d'indiquer.

On complète la purification du sel de potasse par la cri tion dans l'eau bouillante; pour en extraire l'acide, on le

se procurer celui-ci, on épuise par l'alcool le résidu des noix de galle, et l'o l'éther à la solution éthérée; il se produit ainsi un précipité jaune et brillan d'acide ellagique et d'acide luteogallique. On dissout ce précipité dans la pota traite la solution par de l'acide carbonique, qui précipite l'acide ellagique, p l'acide chlorhydrique, qui précipite l'acide luteogallique. Celui-ci constitue jaune et amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'ether.

dans l'eau bouillante, et l'on verse la solution dans l'acide chlorhydrique concentré ; le produit est lavé à l'eau froide.

A l'état de pureté, l'acide ellagique constitue une poudre légère d'un jaune pâle, qu'on reconnaît au microscope pour des prismes transparents. Il est sans saveur, bien qu'il ne soit pas tout à fait insoluble dans l'eau. A une température élevée, il se décompose sans fondre ; la masse charbonnée se recouvre alors d'aiguilles jaunes. Si l'on opère dans un courant de gaz carbonique, on obtient encore plus de cristaux, mais il s'en charbonne toujours une bonne quantité.

Il est insoluble dans l'éther ; l'alcool le dissout, en petite quantité, avec une couleur jaune pâle ; la solution possède une légère réaction acide.

Composition de l'acide ellagique :

Acide séché à 120°.

	Pélouze.		A. Gœbel.
Carbone. .	55,0	54,9	53,2
Hydrogène.	2,7	2,5	2,4
Oxygène. .	»	»	»

Acide séché à 200°.

	Woehler et Merklein.			A. Gœbel.		$C^{28}H^{6}O^{16}$
Carbone. .	55,6	55,3	55,6	55,2	55,6	55,63
Hydrogène.	2,2	2,1	2,1	2,1	2,2	1,99
Oxygène. .	»	»	»	»	»	42,38
						100,00

L'acide cristallin contient 10, 6 p. c. = 4 atomes d'eau, qui commencent à se dégager à 100° (Woeh. et M.).

La potasse caustique dissout immédiatement l'acide ellagique avec une couleur safranée ; la solution précipite de l'acide ellagique par l'addition des acides minéraux[1] ; abandonnée au contact de l'air, elle se colore et se transforme en une matière particulière (Voy. le *sel de potasse*).

L'acide sulfurique concentré le dissout complétement à chaud en se colorant en jaune ; l'eau l'en précipite sans altération. Cette solution étant abandonnée à l'air humide, l'acide bézoardique s'en précipite peu à peu sous la forme de prismes ténus, allongés et presque incolores.

[1] M. Pelouze rapporte qu'ayant dissous l'acide ellagique dans la potasse, et saturé la liqueur par l'acide chlorhydrique, il lui est arrivé une fois d'obtenir une abondante cristallisation d'acide gallique. Malgré toutes ses tentatives, il n'a pas pu reproduire cette réaction.

Si on le mélange avec de l'acide sulfureux, il se prend en g au bout de quelque temps, devient bientôt liquide et se déco surtout à chaud, en se séparant à l'état cristallin.

Quand on y verse une solution neutre de perchlorure de il devient verdâtre, puis vert-grisâtre, et finalement, surtout l'échauffement, il se produit une liqueur bleu-noir et op comme de l'encre, qui ne paraît rien renfermer en suspens

Enfin si l'on chauffe l'acide ellagique avec une solution al lique de perchlorure de fer, il se convertit en caillots d'un l bleu foncé, semblables à du bleu de Prusse ; après la dessicatio produit est noir et insoluble dans l'eau. L'acide chlorhydriqu séparе l'acide ellagique, en se chargeant d'un mélange de pr chlorure et de perchlorure de fer.

§ 2062. Les *ellagates* sont peu connus sous le rapport d composition ; beaucoup d'entre eux paraissent être des s sels.

Le *sel d'ammoniaque* paraît être insoluble ou peu soluble. L moniaque caustique ne dissout que fort peu d'acide ellagi néanmoins cet acide fixe beaucoup d'ammoniaque.

Le *sel de potasse*, $C^{28}H^4K^2O^{16}$, s'obtient en dissolvant l'acid lagique dans la potasse caustique, et en faisant passer dans l queur un courant d'acide carbonique. Il se présente sous la fo d'une masse légère, semblable à du papier, et qui se présen microscope sous la forme de prismes transparents, souvent fl liformes. Ordinairement il est gris ou jaune verdâtre clair, et soluble dans l'eau froide. Il cristallise avec de l'eau qu'il perd en jaunissant, par l'ébullition de sa solution saturée. Le sel dess a 150° a donné :

	Woehler et Merklein.		A. Goebel.	Calcul.
Carbone. .	44,0	44.6	45,16	44,4
Hydrogène.	1,4	1,3	1,16	1,1
Potasse. . .	24,3	24,6	24,33	24,9

Un autre sel de potasse, très-soluble dans l'eau, mais fort rable, s'obtient lorsqu'on met l'acide ellagique ou le sel de po précédent en digestion avec une solution alcoolique de pot On obtient ainsi une poudre de couleur citrine, composée de pri microscopiques. Lavé à l'abri de l'air avec de l'alcool, puis dess dans le vide sur de l'acide sulfurique, ce sel a donné à l'an 34,0 p. c. de potasse (peut-être constitue-t-il un *sous-sel*

^{6}+KO,HO); il est fort soluble dans l'eau, et se colore promp-
nt au contact de l'air, en se carbonatant.

rsqu'on abandonne à l'air une solution d'acide ellagique
la potasse moyennement concentrée, elle jaunit et finit par
nir d'un rouge de sang foncé; cette teinte s'éclaircit peu à
en même temps que la surface du liquide se recouvre de
ux noirs et ternes qui augmentent peu à peu et se déposent
nd. MM. Woehler et Merklein appellent ce produit *glauco-
nate de potasse*. Il est peu soluble dans l'eau froide; l'eau
llante en dissout davantage; cependant, au lieu de le déposer
altération, elle précipite de l'ellagate régénéré, sous la forme
e poudre cristalline et grisâtre. Le glaucomélanate perd, à
16,96 — 16,72 p. c. d'eau; le sel desséché renferme :

	Woehler et Merklein.	
Carbone. . .	41,72	40,96
Hydrogène.	1,39	0,98
Potasse. . .	26,83	28,68

M. Woehler et Merklein représentent les nombres précé-
par les rapports $C^{17}H^{2}KO^{7}$ ou $C^{34}H^{4}K^{2}O^{14}$, qui me paraissent
contestables, à cause de la régénération de l'acide ellagique
action de l'eau sur le sel. D'ailleurs les cristaux de glauco-
nate de potasse ne s'obtiennent pas toujours à volonté, et
lution alcaline qui les renferme paraît contenir aussi du
nate, de l'oxalate, et le sel de potasse d'un autre acide so-
. Le glaucomélanate se produit aussi lorsqu'on met de l'hy-
lorite de chaux en contact avec le sous-ellagate de potasse;
il est alors non cristallin, fort altérable, et ne s'obtient pas à
de pureté.

est à remarquer qu'une solution d'acide gallique dans la po-
se colore au contact de l'air comme l'acide ellagique, en ab-
nt de l'oxygène; il est possible que l'acide gallique passe
d'abord à l'état d'acide ellagique[1], et donne ensuite le même
it que ce dernier.

sel de soude s'obtient quand on fait passer du gaz carbo-

[1] existe, entre la composition de l'acide gallique et celle de l'acide ellagique, qu'une
ce dans la proportion de l'hydrogène :

2 molécules d'acide gallique, séché à 120°. .	$C^{28}H^{12}O^{20}$
1 molécule d'acide ellagique plus 4 HO. . .	$C^{28}H^{16}O^{20}$
Différence. . .	H^{4}

nique dans une solution d'acide ellagique dans la soude c tique; il se précipite alors sous la forme d'une poudre cristall jaune-clair, moins soluble que le sel de potasse, et donnant 17,91 100 de soude. Ce nombre correspond à la formule $C^{28}H^4Na$

Lorsqu'on dissout à l'ébullition l'acide ellagique dans la s caustique, et qu'on laisse refroidir la solution jaune foncé à l de l'air, elle dépose des mamelons radiés de couleur citrine, solubles dans l'eau bouillante, qui les dépose de nouveau par l froidissement; une partie du composé, qui paraît être un *sou* s'altère néanmoins au contact de l'air. On peut aussi, a soude, obtenir un sel semblable au glaucomélanate de potass

Le *sel de baryte* s'obtient sous la forme d'un composé jau tronné, insoluble dans l'eau bouillante, lorsqu'on délaye l'acide gique dans l'eau de baryte. Le sel verdit au contact de l'ai s'altérant. Séché à 120°, il a donné à l'analyse 45,86 p. c. de b (probablement $C^{28}H^4Ba^2O^{16}$, BaO, HO).

Le *sel de chaux* ressemble au sel de baryte.

Le *sel de magnésie* est jaune et insoluble.

Le *sel de plomb* s'obtient sous la forme d'un précipité j amorphe, lorsqu'on mélange une solution alcoolique d'acide gique avec une solution alcoolique d'acétate de plomb. Il de par la dessiccation d'un vert olive. Il a donné à l'analyse 63 d'oxyde de plomb (peut-être $C^{28}H^4Pb^2O^{16}$, 2PbO; calcul, 61 d'oxyde).

§ 2063. *Acide tannoxylique* et *acide tannomélanique*. — noms ont été donnés[1] à des produits, encore mal déterm qu'on obtient par l'oxydation de l'acide gallotannique et de l' gallique en présence des alcalis.

α. Lorsqu'on introduit peu à peu, dans une solution moy ment étendue de potasse caustique, autant d'acide gallique q liqueur en peut dissoudre sans l'intervention de la chaleur, et abandonne la liqueur au contact de l'air, pendant que jours, elle prend une couleur rouge de plus en plus foncé manière à devenir presque opaque. On y ajoute ensuite de l tate de plomb; il se produit ainsi un précipité rouge bri qu'on traite à chaud par de l'acide acétique étendu, pour e traire tout le gallotannate de plomb qui y reste mélangé.

[1] Buchner, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 369.

M. Buechner a trouvé dans le sel de plomb rouge ainsi purifié :

	Expérience.		Calcul.
Carbone.	17,37	17,3	17,4
Hydrogène. . . .	0,96	0,9	0,9
Ox. de plomb. .	63,62	63,6	63,8

Les nombres précédents[1] s'accordent parfaitement avec les rapports $C^{56}H^{19}Pb^{11}O^{54}$, ou bien :

$$4C^{14}H^{4}Pb^{2}O^{12},3\,(PbO,HO).$$

Si l'on représente par la formule $C^{14}H^{6}O^{12}$ l'*acide tannoxylique* correspondant à ce sel de plomb (considéré comme sous-sel), on remarque que cet acide renferme les éléments de l'acide gallique plus 2 atomes d'oxygène :

Acide gallique. . . $C^{14}H^{6}O^{10}$,
Acide tannoxylique. $C^{14}H^{6}O^{12}$.

Lorsqu'on met le sel de plomb rouge en digestion avec un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, en ayant soin de maintenir le sel en excès, on obtient une liqueur rouge-brun foncé incristallisable, et d'une saveur fort acide.

β. Lorsqu'on maintient l'acide gallotannique en ébullition avec un excès de potasse, au contact de l'air, la liqueur se colore en brun foncé, et contient alors de l'*acide tannomélanique*. On sursature le produit par de l'acide acétique, et, après l'avoir évaporé à siccité au bain-marie, on l'épuise par l'alcool pour en extraire l'acétate de potasse, ainsi que l'acide gallique qui n'aurait pas été transformé. On dissout ensuite le résidu dans l'eau, on ajoute de l'acide acétique à la solution, et on la précipite par un excès d'acétate de plomb. Le sel de plomb qu'on obtient ainsi est d'un brun noir et renferme :

	Expérience.		Calcul.
Carbone.	22,9	22,8	23,4
Hydrogène.	1,4	1,3	1,2
Oxyde de plomb. .	59,8	60,2	60,6

Ces résultats[2] sont fort rapprochés des rapports $C^{56}H^{11}Pb^{5}O^{17}$, c'est-à-dire :

$$3C^{12}H^{3}PbO^{6},2\,(PbO,HO).$$

[1] M. Buechner admet les rapports $C^{56}H^{19}Pb^{11}O^{54}$. Il suppose aussi que l'oxydation du tannin est accompagnée d'une formation d'acide carbonique.

[2] M. Buechner admet les rapports $C^{56}H^{11}Pb^{5}O^{17}$.

Si l'on suppose que l'acide correspondant au sel de plomb sidéré comme sous-sel) renferme $C^{12}H^4O^6$, on trouve que, p convertir en acide tannomélanique, l'acide gallique fixe 2 a d'oxygène, en éliminant de l'eau et de l'acide carbonique :

$$\underset{\text{Ac. gallique.}}{C^{14}H^6O^{10}} + O^2 = \underset{\text{Ac. tannomél.}}{C^{12}H^4O^6} + C^2O^4 + 2HO.$$

Il est possible aussi que l'acide tannomélanique dérive di ment de l'acide tannoxylique :

$$\underset{\text{Ac. tannoxyliq.}}{C^{14}H^6O^{12}} = \underset{\text{Ac. tannomél.}}{C^{12}H^4O^6} + C^2O^4 + 2HO.$$

§ 2064. *Acide pyrogallique*[1], $C^{12}H^6O^6$. — Cette substance remarquée par Schèele, et considérée d'abord comme de l gallique sublimé, se produit par la distillation sèche de l gallique (et de l'acide gallotannique); L. Gmelin l'a le pr distinguée de l'acide gallique, Berzélius et M. Pelouze ont étu composition[2]. Elle renferme les éléments de l'acide gallique ceux de l'acide carbonique :

$$\underset{\text{Ac. gallique.}}{C^{14}H^6O^{10}} = C^2O^4 + \underset{\text{Ac. pyrogalliq.}}{C^{12}H^6O^6}.$$

Pour la préparer, on soumet avec précaution l'acide ga sec, placé dans une cornue, à l'action d'une chaleur de 210° 220°, au moyen d'un bain d'huile ou de chlorure de zinc ; l pyrogallique se sublime alors en cristaux dans le col de la co

Il est plus avantageux, pour cette préparation, d'employe trait aqueux des noix de galle, après l'avoir desséché. On cl cet extrait, pendant 10 à 12 heures, dans un vase plat en f sur l'ouverture duquel se trouve tendue une feuille de papie couverte elle-même d'un chapeau semblable à celui qui s'en dans la préparation de l'acide benzoïque. Le vase est placé un bain de sable ou d'alliage fusible dont la température est tamment maintenue entre 180° et 185°. En procédant ainsi, o tient, avec 100 p. d'extrait sec, environ 5 p. d'acide pyroga

[1] BERZELIUS, *Ann. de Chimie*, XCIV, 303. — BRACONNOT, *Ann. de Chim Phys.*, XLVI, 206. — PELOUZE, *ibid.*, LIV, 358. — LIEBIG, *Ann. der Ch Pharm.*, X, 172. — STENHOUSE, *ibid.*, XLV, 1.

[2] L'acide pyrogallique est un homologue de l'acide pyroméconique (§ 733). O en effet :

Acide pyrogallique.	$C^{12}H^6O^6$
Acide pyroméconique. . . .	$C^{10}H^4O^6$
Différence. . . .	C^2H^2

rement pur, et autant d'acide impur, qu'on peut purifier par nouvelle sublimation (Stenhouse).

Acide pyrogallique sublimé se présente sous la forme d'aiguilles aplaties, ou de lames fort allongées, solubles dans 2 1/2 p. à 13°, un peu moins solubles dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est très-amère; à l'état de pureté, il ne rougit pas le tournesol. a donné à l'analyse :

	Berzélius[1].	Pelouze.			Liebig.	Stenhouse.		$C^{12}H^6O^6$
Carbone. . .	56,64	56,4	56,7	57,0	56,64	56,81	56,95	57,14
Hydrogène. .	5,00	4,9	4,9	4,8	4,86	4,78	4,79	4,76
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	»	»	38,10
								100,00

Acide pyrogallique entre en fusion vers 115° et en ébullition vers 210°; sa vapeur est incolore et excite la toux. A 250°, il noircit fortement, laisse dégager de l'eau et donne un résidu abondant d'acide gallulmique (Pelouze) :

$$C^{12}H^6O^6 = 2HO + C^{12}H^4O^4.$$

Ac. pyrogalliq. Ac. gallulmique.

A l'état sec, l'acide pyrogallique ne s'altère pas au contact de l'air, mais sa dissolution aqueuse se décompose dans ces circonstances, surtout à chaud; elle brunit alors, et laisse par l'évaporation une poudre noire. Cette transformation est surtout rapide en présence des alcalis. Lorsqu'on ajoute, à la solution de l'acide pyrogallique, de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque, même en très-petite quantité, la liqueur alcaline noircit très-rapidement en absorbant de l'oxygène. Si l'on évapore la solution, après y avoir ajouté un excès de soude ou de potasse, on obtient un résidu noir volumineux contenant du carbonate et de l'acétate.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution d'acide pyrogallique dans du lait de chaux, la liqueur prend une belle teinte verte, qui passe rapidement au brun foncé; cette réaction, fort caractéristique, permet de découvrir de petites quantités d'acide pyrogallique. Avec la baryte caustique, la solution de ce corps se colore en brun foncé et finalement en noir.

L'addition d'une solution de sulfate ferreux à la solution de l'acide pyrogallique détermine une coloration indigo foncée, sans qu'il se forme de précipité; si le sel ferreux contient la moindre trace de sel ferrique, la liqueur se colore bientôt en vert foncé.

[1] L'analyse de Berzélius est calculée avec l'ancien poids atomique du carbone.

Avec les sels ferriques, surtout avec le chlorure ferrique, on obtient une coloration rouge, sans précipité. Si, au lieu d'acide libre, on prend un pyrogallate et du peroxyde de fer hydraté, il se produit une liqueur et un précipité d'une couleur bleue très-intense.

La solution du bichromate de potasse colore en brun l'acide pyrogallique, sans donner de précipité.

Le chlore colore l'acide pyrogallique cristallisé d'abord en rouge, puis en noir; si on fait passer le gaz dans la solution de l'acide, elle se colore en rouge, en produisant de l'acide chlorhydrique; par l'évaporation du produit, on obtient une matière rouge et gommeuse. L'iode n'attaque pas l'acide pyrogallique.

L'acide sulfurique concentré paraît le dissoudre sans altération; l'acide sulfurique étendu rougit d'abord les cristaux, et les noircit ensuite.

Les sels de mercure, d'argent, d'or et de platine sont aisément réduits à l'état métallique par l'acide pyrogallique.

L'acide pyrogallique est beaucoup employé dans la photographie. On s'en sert aussi pour teindre les cheveux en brun et en noir.

§ 2065. Les *pyrogallates* sont peu connus; l'acide pyrogallique est d'ailleurs un acide très-faible, et l'addition de la plus petite quantité de potasse ou de soude lui communique une réaction alcaline et le colore (Stenhouse). Il élimine l'acide carbonique des carbonates alcalins, mais il ne décompose pas les carbonates terreux.

Plus solubles dans l'eau que les gallates, les pyrogallates ont, comme ces sels, une très-grande tendance à s'oxyder et à se colorer au contact de l'air; il faut les évaporer dans le vide pour empêcher cette altération.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient le mieux en mélangeant une solution d'acide pyrogallique avec un peu plus de carbonate d'ammoniaque solide qu'il n'en faut pour que l'acide se colore, et en abandonnant le mélange dans le vide sur de l'acide sulfurique. On obtient ainsi un résidu salin qui se colore promptement au contact de l'air.

Le *sel de potasse* cristallise, suivant M. Pelouze, en tables rhomboïdales.

Le *sel de soude* est fort soluble.

Le *sel d'alumine* se prépare en dissolvant l'alumine gélatineu

s l'acide pyrogallique. La liqueur qu'on obtient ainsi a une sa-
r fort astringente, et se comporte comme l'acétate d'alumine
s l'influence de la chaleur : elle se trouble à chaud et s'éclair-
de nouveau par le refroidissement. Elle précipite la gélatine,
git le tournesol plus fortement que ne le fait l'acide pyrogal-
ne, et donne des cristaux par l'évaporation.

Le *sel de cuivre* est un précipité brun, qui se forme lorsqu'on
ne goutte à goutte une solution d'acide pyrogallique dans une
tion d'acétate de cuivre ; ce précipité est peut-être un sel cui-
ux.

Le *sel d'urane* est un précipité brun.

Le *sel de bismuth* est un précipité jaune, qui brunit promp-
ent.

Le *sel d'antimoine* est un précipité blanc qu'on obtient en ver-
t goutte à goutte de l'acide pyrogallique dans une solution de
trate d'antimoine et de potasse.

Le *sel d'étain* est le précipité blanc produit par l'acide pyrogal-
e dans une solution de protochlorure d'étain.

Le *sel de plomb* s'obtient soit en précipitant l'acétate de plomb
une solution d'acide pyrogallique, soit en décomposant le ni-
e de plomb par le pyrogallate d'ammoniaque. Il se présente
s la forme d'un précipité blanc et volumineux, qui se tasse et
vient grenu par l'ébullition. Pour l'obtenir sans coloration, il
t le dessécher dans le vide, après l'avoir exprimé.

En versant goutte à goutte de l'acétate de plomb dans une so-
tion d'acide pyrogallique maintenue en excès M. Stenhouse a
tenu un précipité paraissant renfermer, à 100°, 2 $C^{12}H^5PbO^6$ +
bO, HO, d'après les dosages suivants :

	Stenhouse[1].		Calcul.
Carbone. . . .	24,18	»	24,87
Hydrogène. . .	2,28	»	1,90
Ox. de plomb.	57,16	57,28	58,03

§ 2066. L'*acide gallulmique ou métagallique*[2], $C^{12}H^4O^4$, ou
eut-être $C^{24}H^8O^8$, est la substance noire en laquelle se transforme

[1] M. Stenhouse admet les mêmes rapports plus *aq.* (c'est-à-dire $C^8H^4O^4$, PbO), que
rait aussi avoir trouvés Campbell (Liebig, *Traité de Chimie organ.*, édit. franç.
II, 24).

M. Pelouze parle d'un sel de plomb composé d'après les rapports $C^{12}H^6O^6$, 2 PbO ;
mais il ne cite pas ses analyses.

[2] Pelouze (1833), *loc. cit.*

l'acide pyrogallique soumis à l'action d'une température d
On peut aussi l'obtenir par l'action de la chaleur sur l'acide g
et sur l'acide gallotannique. Il reste dans le vase distillatoi
la forme d'une masse noire, très-brillante, insipide et con
ment insoluble dans l'eau.

Il a donné à l'analyse[1] :

	Pelouze[2].			$C^{12}H^4O^4$
	a	*b*	*b*	
Carbone. .	66,6	66,2	66,3	
Hydrogène.	3,9	3,9	3,8	3,70
Oxygène. .	»	»	»	29,63
				100,00

Il est aisément dissous par l'ammoniaque, la potasse et la s
la solution alcaline précipite des flocons noirs par les acides.

Il dégage avec effervescence l'acide carbonique des carb
de potasse et de soude, mais il est sans action sur le carbon
baryte.

Le *sel de potasse*, obtenu en faisant bouillir une solution al
avec un excès d'acide gallulmique en gelée, n'a aucune ré
sur les couleurs végétales. Il forme des précipités noirs avec l
de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, de zinc, de c
de fer, de plomb et d'argent.

Le *sel d'argent* a donné à l'analyse :

	Pelouze.	$C^{12}H^3AgO^4$.
Carbone. . . .	34,10	33,49
Hydrogène. . .	1,48	1,39
Ox. d'argent..	53,84	53,95

Tannin du cachou.

§ 2067. Acide cachoutannique, dit aussi acide mimotann
— Le cachou est un extrait astringent qu'on prépare, dans les l
orientales, avec l'écorce de l'*Acacia Catechu* ou les noix de l'*A*
Catechu, et qui sert, depuis fort longtemps, pour la teir
et le tannage des peaux. Employé autrefois en Europe pou
usages de la médecine seulement, il joue depuis quelques an

[1] Ces nombres sont fort rapprochés de la composition de l'acide ulmique, qu'on o
avec le sucre et les acides (§ 998).

[2] *a* acide pyrogallique provenant de l'action de la chaleur sur l'acide gallique;
provenant de l'action de la chaleur sur l'acide gallotannique.

rôle important dans les fabriques d'indiennes et les teintureries. trouve dans le commerce deux espèces de cachou : le *cachou* de Batavia, en petits pains cubiques de couleur cannelle, et *chou brun* de Calcutta, ordinairement en pains secs et luisants, 5 à 40 kilogr., enveloppés dans les feuilles de l'arbre qui l'a duit. A ces deux espèces il faut encore ajouter le *gambir*, suc ingent en pains cubiques, fort semblable au cachou par sa position, et désigné quelquefois sous le même nom; il s'extrait feuilles d'un arbrisseau dans les îles de la Malaisie (*Nauclea mbir*, Hunt.), appartenant à la famille des rubiacées. Enfin les s du commerce sont des sucs astringents qui proviennent de vé- ux fort différents (*Butea frondosa*, *Pterocarpus erinaceus*, etc.), ui ont aussi une grande analogie de propriétés avec les ca- s[1].

a partie essentielle du cachou se compose d'acide cachoutan- e et de catéchine mélangés avec une matière brune qui pro- t de l'oxydation de ces deux substances.

our opérer l'extraction de l'acide cachoutannique, on utilise la riété qu'il possède d'être peu soluble dans une eau chargée de sulfurique. On commence par ajouter un peu d'acide rique étendu à l'infusion aqueuse et concentrée du cachou, manière à précipiter quelques substances étrangères, notam- t la partie colorante; celles-ci ayant été enlevées, on ajoute liqueur limpide, par petites portions, de l'acide sulfurique centré tant qu'il se forme un précipité. On recueille celui-ci un filtre, et, après l'avoir lavé avec de l'acide sulfurique étendu, 'exprime entre des doubles de papier buvard. La masse expri- est ensuite dissoute dans l'eau pure, mise en digestion avec du onate de plomb, et jetée sur un filtre; la liqueur filtrée est orée dans le vide. Le produit qu'on obtient ainsi a besoin e purifié par une nouvelle dissolution dans l'éther alcoolisé.

n obtient aussi l'acide cachoutannique en épuisant la poudre de ou par l'éther dans un appareil de déplacement disposé comme la préparation de l'acide gallotannique. On n'obtient cepen- qu'une seule couche de liquide dans le flacon inférieur. Les pre- es gouttes qui passent sont incolores, les gouttes suivantes sont

[1] Voy. sur les cachous, gambirs et kinos, GUIBOURT, *Journ. de Pharm.*, [3] XI, 24, 80; XII, 37, 183, 267. — Voy. sur le tannin des kinos, GERBING, *Archiv der Ph.*, [2] LXV, 283.

légèrement colorées; après l'évaporation de l'éther dans le vi on a une matière poreuse et jaunâtre semblable à l'acide gallo nique.

L'acide cachoutannique a une saveur franchement astringe et présente une grande analogie de propriétés avec l'acide gallo nique. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble d les huiles grasses et les huiles essentielles; sa solution est précip par la gélatine. Elle se distingue de la solution de l'acide gallo nique en ce qu'elle ne précipite pas l'émétique, et qu'elle do avec les sels ferriques un précipité vert grisâtre. Elle ne préci pas les sels ferreux.

Suivant M. Pelouze, l'acide gallotannique renfermerait $C^{36}H^{18}$ Je ne connais pas les analyses sur lesquelles cette formule est ba

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide cachoutannique se mollit, et donne à la distillation une huile jaune empyreumatiq ainsi qu'un liquide aqueux, âcre, précipitant les sels ferriques en verdâtre, et se colorant en brun par les alcalis.

L'acide cachoutannique est peu soluble dans un liquide ch d'acide sulfurique, plus soluble cependant que le tannin de la de galle.

La solution de l'acide cachoutannique s'altère promptemen contact de l'air; elle devient peu à peu d'un rouge foncé laisse ensuite, par l'évaporation, une substance qui ne se redis plus entièrement dans l'eau. Suivant M. Delffs, il se produit au dans ces circonstances, une certaine quantité de catéchine.

Les *sels* de l'acide cachoutannique sont si altérables qu'on pas encore pu les obtenir à l'état de pureté.

Le *sel de potasse* est fort soluble, et se présente, après la des cation, sous la forme d'un extrait diaphane, brun foncé; après l' dition d'un acide, il précipite la solution de gélatine.

Les sels des alcalis terreux, des terres et des autres oxydes talliques sont des précipités peu solubles.

§ 2068. *Catéchine*, dit aussi acide catéchucique ou tanning que. — Cette substance[1] est contenue dans le résidu qu'on obti

[1] Nees v. Esenbeck, *Repert. f. d. Pharmac.*, XXXIII, 169; XLIII, 337. *Ann. Chem. u. Pharm.*, I, 343. — Buechner, *ibid.*, XLVI, 323. — Svanberg, *Ann Poggend.*, XXXIX, 161. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXIV, 215. — Wackenro *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 72; XXXVIII, 306. — Zwenger, *ibid.*, XXX 320. — Hagen, *ibid.*, XXXVII, 336. — Th. Cooper, *Philos. Magaz.* 3e série, XI 500. — Delffs, *Jahrb. f. prakt. Pharm.*, XII, 162.

raitant le cachou par l'eau froide. Elle se produit, suivant Delffs, lorsqu'on abandonne la solution de l'acide cachoutanie impur au contact de l'air, sur des vases plats; il se dépose s sous la forme de grains cristallins.

Selon M. Cooper, les peaux tannées au moyen d'une décoction cachou se recouvrent souvent d'une croûte de catéchine.

Pour préparer la catéchine on met le cachou, pendant 24 res, en macération avec de l'eau froide, et l'on fait dissoudre résidu dans huit fois son poids d'eau bouillante. La solution dé-e la catéchine à l'état coloré; on la fait redissoudre dans l'eau illante, et on la décolore par du charbon animal (préalablement à l'acide chlorhydrique pour enlever les parties alcalines qui raveraient la cristallisation de la matière).

On peut aussi purifier la catéchine en ajoutant du sous-acétate plomb à sa solution, tant qu'il se forme un dépôt coloré, de nière à précipiter toutes les matières brunes; ce premier précipité nt été séparé à l'aide du filtre, on achève de précipiter par le s-acétate, et, après avoir lavé le nouveau précipité, on le dé-mpose par l'hydrogène sulfuré. Si l'on traite ensuite le sulfure plomb par l'eau bouillante, celle-ci extrait la catéchine, et la dé-se par le refroidissement à l'état incolore. On la dessèche dans vide, sur de l'acide sulfurique.

Lorsqu'on a besoin de filtrer la solution de la catéchine, il faut alablement laver le papier à l'acide chlorhydrique, attendu que s traces de fer, de chaux ou d'alcalis suffisent pour colorer la ca-chine au contact de l'air.

La catéchine entièrement pure se présente sous la forme d'une udre blanche, composée d'aiguilles soyeuses extrêmement petites. ivant M. Wackenroder, 1 p. de catéchine exige pour se dissoudre 33 p. d'eau à 17°; la solution est incolore, presque sans saveur, sans action sur le tournesol. 1 p. de catéchine se dissout dans 2 3 p. d'eau bouillante (en donnant une liqueur qui présente, dit-on, e réaction acide), dans 5 à 6 p. d'alcool bouillant froid, dans 2 3 p. d'alcool, dans 120 p. d'éther froid et dans 7 à 8 p. d'éther uillant.

Tannin du café.

§ 2070. Acide cafétannique[1], acide caféique ou chlorogini $C^{70}H^{38}O^{34}$(?) — Cet acide se rencontre dans les graines de café 5 p. c.) sous forme de sel de chaux et de magnésie, et, sai M. Payen, à l'état de sel double à base de potasse et de ca (§ 310). Selon M. Rochleder, on le trouve aussi, en même temps la caféine, dans le thé Paraguay (feuilles d'*Ilex paraguayen*

Pour préparer l'acide cafétannique, on se procure une infu alcoolique de café ou de thé Paraguay, et l'on y ajoute de l pour séparer la matière grasse; on porte ensuite à l'ébullit on ajoute de l'acétate de plomb, on décompose le précipité l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore la liqueur filtrée.

L'acide cafétannique se présente sous la forme d'une masse sante et jaunâtre, qu'on obtient difficilement cristallisée en mame incolores. Il est fort soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alc et possède une saveur astringente. Il rougit fortement le tourn

Il a donné à l'analyse[1] :

	Rochleder.		Payen.	$C^{70}H^{38}O^{34}$.
Carbone. . . .	56,58	56,47	56,0	57,3
Hydrogène. . .	5,50	5,58	5,6	5,2
Oxygène. . . .	»	»	»	37,5
				100,0

Il fond par la chaleur en se charbonnant, et en répandant l'o du café torréfié. Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche, on tient de l'eau et une huile épaisse qui se concrète par le refro

[1] Pfaff (1830), *Journ. f. Chemie u. Physik v. Schweigger*, LXI, 487. — leder, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIX, 300; LXIII, 193; LXVI, 35; LXXXII — Payen, *Ann. de Chim. et de Phys.* [3] XXVI, 108. — Liebich, *Ann. der u. Pharm.*, LXXI, 57. — Stenhouse, *ibid.*, LXXXIII, 244.

Pfaff admet dans le café deux acides particuliers (*acide cafétannique* et *aci féique*); mais d'après les recherches récentes de M. Rochleder, on n'y trouve qu'u tannin, ainsi que des traces d'acide citrique.

Il est possible, toutefois, que le café renferme à la fois un corps correspond tannin, et un autre correspondant à l'acide gallique.

[2] M. Rochleder, après avoir d'abord adopté les rapports $C^{32}H^{18}O^{16}$, admet a d'hui $C^{28}H^{16}O^{14}$.

Si la formule que je propose se vérifie par de nouvelles expériences, le tan café devient un homologue du tannin de la noix de galle. On a en effet :

Acide cafétannique. . . $C^{70}H^{38}O^{34}$,
Acide gallotannique. . $C^{54}H^{22}O^{34}$.
Différence. $8C^{2}H^{2}$.

ment, et se compose d'acide oxyphénique (§ 1395, Rochleder).

L'acide sulfurique concentré dissout à chaud l'acide cafétannique en prenant une couleur rouge de sang. Un mélange d'acide cafétannique, d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse donne, à la distillation, de la quinone (§ 1460, Stenhouse).

La potasse dissout l'acide cafétannique avec une couleur jaune. Il en est de même de l'ammoniaque; la solution ammoniacale brunit promptement au contact de l'air, en produisant un acide particulier (*acide viridique*, § 2071).

L'acide cafétannique colore en vert les sels ferriques; il ne précipite pas les sels ferreux, mais, par l'addition de l'ammoniaque au mélange, on obtient un précipité presque noir. Il ne précipite ni l'émétique ni la gélatine, mais il précipite les sels de quinine et de cinchonine. Il réduit le nitrate d'argent; à chaud, on obtient un miroir métallique.

Les *sels* de l'acide cafétannique sont peu connus.

Le *sel de potasse* est amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et brunit promptement au contact de l'air, en absorbant de l'oxygène. (Voy. § 310, le *sel de potasse et de caféine*.)

Les *sels de baryte et de chaux* sont jaunes, et verdissent promptement au contact de l'air.

Le *sel de plomb* est un précipité, blanc, d'une composition fort variable. On l'obtient en mélangeant une solution alcoolique d'acide cafétannique avec de l'acétate ou du sous-acétate de plomb.

§ 2071. *Acide viridique*[1], $C^{28}H^{14}O^{16}$(?). — Il se produit par l'oxydation de l'acide cafétannique en présence de l'ammoniaque. Les graines de café doivent leur couleur verte à une petite quantité de viridate de chaux (Rochleder).

Pour préparer l'acide viridique, on ajoute un excès d'ammoniaque à la liqueur qu'on obtient en décomposant le cafétannate de plomb par l'hydrogène sulfuré, et on abandonne le mélange pendant 36 heures au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il soit devenu d'un vert bleuâtre foncé. On y verse ensuite un excès d'acide acétique, qui le colore en brun, puis de l'alcool qui détermine la précipitation de quelques flocons noirs[2]. Après avoir sé-

[1] Rochleder (1847), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 193.

[2] Ces flocons noirs sont insolubles dans l'alcool, mais solubles dans les alcalis. Ils constituent une espèce d'acide ulmique semblable à l'acide métagallique (§ 2066) ou à l'acide japonique (§ 2069). Quelquefois on obtient l'acide viridique sans ce corps noir.

paré ceux-ci par le filtre, on précipite la liqueur par l'acétate plomb. Il se produit ainsi un précipité bleu de viridate de plom Ce dernier, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une sol tion brune, qui, évaporée, laisse une masse amorphe, de mê couleur et fort soluble dans l'eau.

L'acide viridique n'a pas été analysé à l'état libre.

Il donne avec l'acétate de plomb un précipité bleu.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une bel couleur cramoisie; l'eau produit dans la solution un précipi bleu floconneux.

Il se colore immédiatement en vert foncé par l'ammoniaque la potasse et la soude.

Le *sel de baryte* est un précipité vert bleuâtre qu'on obtient av l'eau de baryte et l'acide viridique. Séché à 100°, ce précipité donné 43,15 p. c. de baryte.

Le *sel de plomb* est un précipité bleu. Dans deux préparation on a obtenu :

	Rochleder.		$C^{28}H^{12}Pb^2O^{16}$,	$C^{28}H^{12}Pb^2O^{16}+2$
Carbone. . . .	31,77	31,37	32,61	31,51
Hydrogène. . .	2,33	2,81	2,33	2,63
Ox. de plomb.	44,75	41,87	43,31	41,87

Tannin du bois jaune.

§ 2072. Acide morintannique. — Ce tannin[1] est contenu, e même temps que l'acide morique, dans le bois jaune des teintu riers (*Morus tinctoria*), et en constitue la principale matière co lorante. Par le refroidissement d'une infusion concentrée de bo jaune, l'acide morique se précipite en combinaison avec la chau tandis que l'acide morintannique reste en dissolution.

Cet acide constitue en plus grande partie les dépôts, déjà re marqués par M. Chevreul, qu'on découvre souvent à l'intérieu des bûches de bois jaune. M. Wagner l'obtient à l'état de pure en traitant ces dépôts par l'eau bouillante et en laissant refroidi l'extrait; l'acide morintannique se dépose alors à l'état pulvérulent on le purifie en le faisant cristalliser dans l'eau à plusieurs re prises, puis en faisant dissoudre le dépôt cristallin dans de l'eau

[1] R. Wagner (1850), *Journ. f. prakt. Chem.*, LI, 82, et *Thèse soutenue à l'uni versité de Leipzig*, le 30 avril 1851.

nisée d'un peu d'acide chlorhydrique, pour en séparer une ma-
ss résinoïde qui y reste ordinairement mélangée; on filtre la so-
ion quand elle ne se trouble plus.

L'acide morintannique se dépose, par le repos, sous la forme
me poudre cristalline jaune-clair, composée de prismes microsco-
pques. Sa saveur est à la fois douceâtre et astringente. 1 p. d'acide
dissout dans 6, 4 p. d'eau froide et dans 2,14 p. d'eau bouil-
te; la solution présente une légère réaction acide. Il se dissout
ément dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther, mais il ne se dis-
nt ni dans l'essence de térébenthine, ni dans les huiles grasses.
solution éthérée a une teinte verdâtre par réflexion et brune
r transparence.

Séché à 100°, l'acide morintannique a donné à l'analyse :

	Wagner.					$C^{36}H^{16}O^{20}$.	$C^{28}H^{12}O^{16}$.	$C^{56}H^{26}O^{30}$.
Carbone. . .	53,53	53,16	53,18	54,94	55,00	53,1	54,5	55,8
Hydrogène. .	4,53	4,58	4,50	4.29	4,19	4,1	3,9	4,3
Oxygène. . .	»	»	»	»	»	40,8	41,6	39,9
						100,0	100,0	100,0

L'acide morintannique fond à 200°; chauffé à 250°, il noircit,
émettant de l'eau et des vapeurs acides; à 270°, il se décom-
se d'une manière complète en dégageant beaucoup d'acide car-
onique, en même temps qu'il distille une matière huileuse qui se
ncrète en partie par le refroidissement, tandis qu'il reste dans la
rnue un charbon volumineux. L'huile distillée est un mélange
acide phénique et d'acide oxyphénique.

La solution aqueuse de l'acide morintannique n'est pas précipitée
r les acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique ou arsé-
ique; elle est complétement précipitée par la gélatine et par
e la vessie animale ramollie.

A froid, l'acide sulfurique concentré dissout l'acide morintan-
ique en se colorant en jaune; l'eau précipite de nouveau ce der-
ier; si l'on chauffe, la matière noircit en dégageant de l'acide sul-
ureux et de l'acide phénique. Lorsqu'on abandonne pendant quel-
ues jours la solution sulfurique préparée à froid, il s'y dépose de
acide rufimorique (§ 2074) sous la forme d'un précipité cristallin,
ouge brique, qui donne avec l'ammoniaque une très-belle colora-
on pourpre[1].

[1] Suivant M. Strecker (*Organische Chemie*, 1853, p. 294), l'acide morintannique se-
it susceptible de se dédoubler en acide morique et en glucose. Mais M. Wagner
Journ. f. prakt. Chem., LXI. 504) n'a pas réussi à effectuer ce dédoublement, comme

Lorsqu'on fait bouillir l'acide morintannique avec de l'acide chlorhydrique étendu, il se dissout avec une belle couleur rouge, et au bout de quelque temps la solution dépose également de l'acide rufimorique. Sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, ainsi que sous celle des agents oxygénants, l'acide morintannique se décompose en développant l'odeur de l'acide phénique. Avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, il se produit un violent dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient de l'acide formique.

L'acide nitrique concentré convertit l'acide morintannique en acide oxypicrique.

L'acide chromique le décompose aisément et d'une manière complète.

Le chlore, dirigé dans sa solution aqueuse, produit des flocons jaunes, résinoïdes.

Les alcalis caustiques et carbonatés dissolvent l'acide morintannique en se colorant en jaune foncé; les solutions noircissent à l'air.

L'acide morintannique précipite en noir verdâtre le sulfate ferroso-ferrique; il précipite en jaune l'acétate de plomb, en brun jaunâtre la solution de l'émétique. Il précipite également le sulfate de cuivre en brun jaunâtre, le bichlorure de platine en jaune floconneux, le protochlorure d'étain en jaune rougeâtre.

Il est entièrement précipité par les sels de quinine.

§ 2073. Les *morintannates* sont peu connus. L'acide morintannique est d'ailleurs un acide faible; il se combine directement avec les alcalis caustiques, et déplace à l'ébullition l'acide carbonique des carbonates alcalins et terreux, mais les morintannates alcalins se colorent très-rapidement au contact de l'air en brun ou en noir, et on ne les a pas encore isolés à l'état de pureté.

Le *sel de chaux* s'obtient en traitant à l'ébullition par le carbonate de chaux une solution aqueuse d'acide morintannique. On purifie le sel qui se sépare par le refroidissement, en le faisant dissoudre dans l'alcool et en précipitant la solution par l'eau. Il forme des cristaux microscopiques contenant 7,18—7,7 p. c. de chaux. (La formule $C^{36}H^{13}CaO^{18}$ en exige 7,12.)

avec l'acide gallotannique; ce n'est qu'après avoir fait bouillir l'acide morintannique pendant des journées entières avec de l'acide sulfurique dilué, que M. Wagner a obtenu de petites quantités d'une substance sucrée.

el d'alumine ne se précipite pas par l'addition de l'acide mo-
nique à une solution d'alun, mais on obtient une laque jaune
verse du carbonate de potasse dans le mélange.

el de cuivre est un précipité brun-jaunâtre.

el de fer est un précipité vert noirâtre qu'on obtient avec
morintannique et le chlorure ferrique; desséché, ce pré-
est d'un vert grisâtre.

el de plomb s'obtient sous la forme d'une poudre cristalline
aune citron, en faisant dissoudre dans l'eau bouillante le
ité jaune produit par l'acétate de plomb neutre dans l'acide
tannique. Ce précipité paraît renfermer $3C^{36}H^{12}Pb^{2}O^{18}$, 2PbO,
+ 4 aq.; il a donné :

	Wagner.	Calcul.
Carbone. . . .	32,01	32,1
Hydrogène. .	2,17	2,1
Ox. de plomb.	44,27	44,4

solution aqueuse du morintannate de plomb précipite à la
:, après que les cristaux se sont déposés, des flocons volumi-
non cristallins, dont la composition n'est pas constante.

c le sous-acétate de plomb et l'acide morintannique, on ob-
n précipité jaune de chrome, contenant 56,9—57,5 oxyde de
(peut-être $C^{36}H^{12}Pb^{2}O^{18}$, 2PbO).

el de quinine, obtenu en précipitant le sel de chaux par le
ydrate de quinine, est jaune, non cristallin, peu soluble dans
fort soluble dans l'alcool. Il paraît renfermer $C^{40}H^{24}N^{2}O^{4}$,
O^{18}.

	Wagner [1].	Calcul.
Carbone. . .	63,40	65,1
Hydrogène..	5,47	5,4
Azote. . . .	3,89	4,0
Oxygène. . .	»	»

bois jaune, dont l'acide morintannique constitue le principe
nt, est le tronc d'un arbre de la famille des morées (ancien
des urticées de Jussieu); cet arbre se trouve au Brésil, au
ue et aux Antilles. Il est particulièrement employé pour
e la laine, non-seulement en jaune avec les sels d'alumine,
n vert, vert-olive, bronze et noir, concurremment avec l'in-
les sels de fer, les sels de cuivre et d'autres matières tincto-

[1] Wagner admet 2 aq. de plus; calcul pour l'hydrogène 5,8.

riales. Les couleurs jaunes qu'il fournit sont très-belles, mais elles passent au roux à l'air.

§ 2074. *Acide rufimorique*[1]. — Cet acide se produit lorsqu'on abandonne pendant quelque temps la solution, préparée à froid, de l'acide morintannique dans l'acide sulfurique concentré, ou la solution de l'acide morintannique bouillie avec de l'acide chlorhydrique étendu. On obtient dans les deux cas un précipité rouge brique; c'est l'acide rufimorique. Pour le purifier, on lave le dépôt rouge à l'eau froide, on le fait dissoudre dans une petite quantité d'alcool bouillant, et, après avoir concentré la solution par l'évaporation, on l'étend de 50 fois son volume d'eau froide. Lorsqu'on opère sur de petites quantités, on obtient alors des flocons rouges volumineux qu'on dessèche à une température basse; avec des quantités plus considérables, le précipité s'agglutine en donnant une masse épaisse, brun-noir, d'un reflet vert métallique après la dessiccation, mais rouge en poudre.

Desséché, l'acide rufimorique constitue une poudre amorphe, d'un rouge foncé.

Il est très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'éther. Il suffit d'une très-petite quantité d'ammoniaque pour rendre le corps soluble dans l'eau en toutes proportions. Les solutions ont une réaction acide.

Il a donné à l'analyse :

	Wagner.		
Carbone.	54,83	54,34	54,23
Hydrogène. . . .	4,31	4,58	4,70
Oxygène.	»	»	»

Les nombres précédents sont fort rapprochés de la composition de l'acide morintannique; comme on peut régénérer ce corps par l'action des alcalis sur l'acide rufimorique, il est probable que l'acide rufimorique n'est qu'un isomère de l'acide morintannique, ou qu'il n'en diffère que par les éléments de l'eau. (Dans ce dernier cas, l'acide rufimorique[2] renfermerait encore de l'eau à 100°).

[1] WAGNER (1850), *loc. cit.*

[2] Si l'on représente par la formule $C^{16}H^{7}O^{9} = C^{16}H^{6}O^{8} + aq.$ le produit analysé par M. Wagner, le calcul donne :

Carbone. . .	54,8
Hydrogène. . .	4,0
Oxygène. . . .	41,2
	100,0

L'acide rufimorique peut-être échauffé à 130°, sans qu'il s'altère; is, au-dessus de cette température, il produit des vapeurs qui se ndensent par le refroidissement en une masse cristalline présent les caractères de l'acide oxyphénique.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide rufimorique avec e couleur rouge. L'acide chlorhydrique le dissout aussi sans ération. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique et en autre acide nitrogéné.

Les alcalis caustiques et carbonatés donnent avec l'acide rufirique des solutions cramoisies qui se conservent pendant quelque mps à l'air, et ne perdent que lentement leur couleur.

Une solution alcoolique d'acide rufimorique est précipitée par e solution alcoolique de potasse; le précipité est visqueux et n rouge foncé.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide rufimorique avec de la potasse ou l'eau de baryte, il régénère de l'acide morintannique.

La solution de l'acide rufimorique (additionné d'une trace d'amniaque) ne précipite pas l'alun; mais l'ammoniaque précipite mélange une laque rouge foncé. Le protochlorure d'étain le chlorure de baryum présentent la même réaction. L'acétate ître de plomb, l'acétate de cuivre et le nitrate de mercure donnt des précipités rouges ou bruns. Le nitrate d'argent et le sule de zinc ne sont pas précipités.

Le chlore décompose la solution de l'acide rufimorique en donnt des flocons bruns.

Le *sel de cuivre* est un précipité rouge brun qui a donné à l'alyse 28,25—27,1—27,8 p. c. d'oxyde de cuivre.

Le *sel de plomb* est une poudre cristalline, d'un rouge écarlate acé, contenant 59,1—59,4 p. c. d'oxyde de plomb. Il est insoluble s l'eau et l'alcool, soluble dans l'acide acétique avec une cou- rougeâtre, et soluble dans la potasse avec une teinte cramoi-; l'ammoniaque le colore en vert jaunâtre, sans le dissoudre.

M. Wagner pense que l'acide rufimorique est le même corps e l'acide colorant de la cochenille (§ 1993, *acide carminique*);

r, la formule $C^{16}H^{6}O^{8}$ représente la composition d'un homologue de l'acide rufigalque desséché (§ 2060) :

Acide rufimorique. . .	$C^{16}H^{6}O^{8}$,
Acide rufigallique. . . .	$C^{14}H^{4}O^{8}$.
Différence.	$C^{2}H^{2}$.

il y aurait de l'intérêt à vérifier ce fait par l'expérience, car il po rait acquérir de l'importance pour la teinture, si l'on trouvait l cide morintannique dans des plantes d'Europe.

§ 2075. *Acide morique*[1]. — Suivant M. Wagner, le dé (*morin*) qu'on obtient par le refroidissement d'une infusion bois jaune est un mélange d'acide morintannique et de morat chaux.

Pour en extraire l'acide morique, on le traite d'abord à sieurs reprises par l'alcool bouillant, et l'on ajoute à la liqueur fois son volume d'eau; de cette manière le morate de chaux se cipite sous la forme d'une poudre jaune cristalline, tandis tout l'acide morintannique reste en dissolution. On dissout en le morate de chaux dans l'alcool bouillant, et on décompose la lution par l'acide oxalique, on filtre à chaud pour séparer l'ox de chaux, et l'on précipite par l'eau la liqueur filtrée. On rep le dépôt par l'alcool, et on le précipite de nouveau par l'eau; fi ment, on dessèche l'acide morique au bain-marie à l'abri de

L'acide morique ainsi préparé constitue une poudre blanc cristalline, qui prend peu à peu à l'air une couleur jaunâtre. I très peu-soluble dans l'eau; 1 p. d'acide exige pour sa solu 4000 p. d'eau à 20°, et 1060 p. d'eau bouillante. Il est for luble dans l'alcool et l'éther; les solutions possèdent une te jaune foncée et une légère réaction acide.

Séché à 120°, l'acide morique a donné à l'analyse :

	Chevreul.	Wagner.		$C^{36}H^{14}O^{18}$ +
Carbone. . :	56,0	55,19	55,14	55,10
Hydrogène. . .	4,0	4,29	4,02	4,08
Oxygène. . . .	»	»	»	40,82
				100,00

On remarque que les nombres précédents sont fort rappro de ceux qui ont été obtenus à l'analyse de l'acide morintanni

L'acide morique supporte une température assez élevée sa décomposer. Il noircit à 300°, dégage beaucoup d'acide ca nique et une huile jaune, qui se concrète en partie par le re dissement, et qui est composée d'acide oxyphénique et d'a phénique.

Les acides faibles dissolvent l'acide morique sans se colore

[1] CHEVREUL, *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*, II, 150. — WAGNER, 5

cide sulfurique concentré le dissout avec une couleur brun-
; étendue d'eau, la solution précipite l'acide morique sans
tion. Si l'on chauffe la solution sulfurique, elle se décom-
en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide phénique.
cide nitrique concentré convertit l'acide morique en acide
crique.
ec les alcalis caustiques et carbonatés, l'acide morique
de belles solutions jaunes. Sa solution ammoniacale
it brune à l'air, puis noire, en produisant une matière ul-
. Un papier imbibé d'acide morique est un réactif très-
le pour les alcalis libres.
solution de l'acide morique ne précipite pas la gélatine, mais
lore en jaune la peau animale.
chlorure ferrique produit une coloration grenat dans la so-
aqueuse de l'acide morique, et peut servir à reconnaître la
de cette substance, car la présence d'une trace d'acide
tannique donne lieu à une coloration vert-noir.
squ'on fait bouillir le sulfate ou l'acétate de cuivre avec une
on d'acide morique, après y avoir ajouté de la potasse, on
t un précipité de protoxyde de cuivre. Avec le nitrate d'ar-
additionné d'ammoniaque, il se produit immédiatement un
ité d'argent métallique.
sel de chaux est contenu tout formé dans le bois jaune. Il
pose de sa solution alcoolique sous la forme de cristaux
de soufre, paraissant contenir $C^{36}H^{13}CaO^{18} + 2$ aq. ; à 100°, il
atomes d'eau.
sel de baryte s'obtient en faisant bouillir l'acide morique
lu carbonate de baryte récemment précipité; par l'évapora-
e la liqueur, le morate de baryte se dépose sous la forme
poudre brun rouge, paraissant contenir : $3\ C^{36}H^{13}BaO^{18}$,
$O^{18} + 2$ aq.

Tannin du chêne.

076. ACIDE QUERCITANNIQUE[1]. — Le tannin contenu dans
ce du chêne ordinaire n'est pas le même que celui qu'on ex-
es noix de galle. Il ne peut pas être transformé en acide
ie, et ne donne aucune trace d'acide pyrogallique par la

[1] HOUSE, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLV, 16.

distillation sèche. Il précipite par l'acide sulfurique à l'état de flocons brun-rouge. Il se comporte avec les sels de fer comme l'acide gallotannique.

Suivant M. Rochleder[1], le thé noir (feuilles de *Thea Bohea*) contiendrait le même tannin que l'écorce de chêne.

On ne connaît pas la composition de l'acide quercitannique.

§ 2077. *Quercitrin*[2], dit aussi acide quercitrique. — L'écorce du chêne jaune (*Quercus tinctoria*, L.) renferme un tannin, ainsi qu'un principe particulier auquel elle doit ses propriétés tinctoriales.

On extrait ce principe en épuisant l'écorce par de l'alcool de 0,84, dans un appareil de déplacement, précipitant le tannin par de la chaux ou de la gélatine, et évaporant le liquide filtré. On purifie le produit par quelques cristallisations dans l'alcool.

Le quercitrin se présente sous la forme d'une poudre cristalline, d'un jaune de chrome, sans odeur, légèrement amère et d'une réaction légèrement acide; au microscope, il se présente sous la forme de petites tables rectangulaires ou rhombes. Il renferme :

	Bolley.					Calcul.
Carbone. .	52,53	52,95	52 03	52,76	52,03	51,9
Hydrogène.	4,87	4,94	4,81	5,19	5,07	4,8
Oxygène. .	»	»	»	»	»	43,3
						100,0

M. Bolley représente ces nombres par les rapports $C^{32}H^{16}O^{20}$ qui manquent de contrôle.

Le quercitrin se dissout dans 400 p. d'eau bouillante, et dans bien moins d'alcool absolu. La solution brunit peu à peu à l'air. Il est aussi un peu soluble dans l'éther.

La potasse et l'ammoniaque font passer la solution du quercitrin au jaune vert. L'eau de baryte en précipite peu à peu des flocons d'un jaune roux.

Une dissolution d'alun y développe graduellement une belle couleur jaune.

L'acétate de plomb, l'acétate de cuivre et le chlorure d'étain pré-

[1] Rochleder, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 202.

[2] Chevreul, *Leçons de Chim. appliquée à la teinture.* — Bolley, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVII, 101. — Rigaud, *ibid.*, LXXXVIII, 136.

:nt en flocons jaunes. M. Bolley a trouvé dans un précipité
ıu avec une dissolution alcoolique d'acétate de plomb :

		Bolley.	
Carbone.	33,27	»	»
Hydrogène.	3,11	»	»
Oxyde de plomb. .	36,87	37,2	37,0

persulfate de fer fait passer au vert-olive la solution du quer-
, et la précipite peu à peu.
cide sulfurique dissout le quercitrin ; la solution est d'un
;é verdâtre; elle se trouble par l'eau. Suivant M. Rigaud, les
s étendus transforment le quercitrin en une autre substance
(*quercétine*) et en glucose.
cide nitrique fait passer au rouge-orangé la solution du quer-
.
ıs l'influence de la chaleur, le quercitrin donne un sublimé
, ainsi qu'un résidu de charbon. Avec un mélange de per-
: de manganèse et d'acide sulfurique, il donne de l'acide for-
:.

Tannin des quinquinas.

278. Acide quinotannique. — Les quinquinas renferment
nnin particulier[1], en combinaison avec une partie des alcalis
ıux qui s'y trouvent également contenus ; c'est à ce tannin
infusion de quinquina doit la propriété de précipiter les
ons de gélatine et d'émétique, ainsi que celle de colorer en
es sels ferriques.
tannin peut s'extraire de la manière suivante : on met de
ce de quinquina pilée en digestion à 60° avec de l'eau con-
t de 1 à 2 pour cent d'un acide libre. Celui-ci se combine
la quinine et la cinchonine, tandis que le tannin est mis en
é, et se dissout dans la liqueur en même temps que les sels
s alcalis. La liqueur ayant été filtrée, on y ajoute du carbo-
de potasse; on obtient ainsi un précipité blanc, composé de
tannates de quinine et de cinchonine, qu'on recueille sur
ltre et qu'on lave. Le précipité passe peu à peu au rouge,
ıu brun-rougeâtre. Ce changement de couleur est la consé-

ıswetz, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 130. — Schwarz, *ibid.*, LXXX,

quence d'une absorption d'oxygène de la part de l'acide quinotannique. On traite ensuite le précipité par l'acide acétique dilué qui dissout l'acide quinotannique et les alcalis, et laisse à l'état insoluble des flocons rouges, provenant d'une oxydation. On filtre la liqueur, et on précipite le tannin au moyen du sous-acétate de plomb ; on lave le précipité, et on le décompose par l'hydrogène sulfuré.

Un autre procédé plus avantageux consiste à faire bouillir l'infusion de quinquina acide avec un excès d'hydrate de magnésie, qui précipite le tannin et les alcalis. Le précipité ayant été lavé, on le dissout dans l'acide acétique, on filtre la liqueur pour la séparer du produit d'oxydation rouge, on la mêle avec du sous-acétate de plomb, et on décompose le précipité par l'hydrogène sulfuré. On filtre la solution de tannin ainsi obtenue, et on l'évapore dans le vide, en présence d'une matière hygrométrique. Après la dessiccation, on reprend la matière par une petite quantité d'eau, pour en séparer une trace d'impureté, et on la dessèche de nouveau.

L'acide quinotannique, le plus pur qu'on puisse obtenir par le procédé précédent, a une teinte jaune claire, et se dissout facilement et sans résidu dans l'eau, en la colorant en jaune pâle. Il est fort hygrométrique. Il a une saveur franchement astringente, sans la moindre amertume. Il se dissout dans l'alcool et l'éther; la dissolution éthérée est presque incolore. (On ne peut pas, au moyen de l'éther, extraire l'acide quinotannique des quinquinas, parce que cet acide y est contenu à l'état de combinaison avec des alcalis).

Il a donné à l'analyse :

	Schwarz [1].	Hlasiwetz [2].	
Carbone. . .	44,75	51,62	52,02
Hydrogène. .	5,49	5,89	5,82
Oxygène. . .	»	»	»

Dans la distillation sèche de l'acide quinotannique, il se développe une légère odeur d'acide phénique.

La solution aqueuse de l'acide quinotannique absorbe rapide-

[1] M. Schwarz représente l'acide quinotannique par la formule $C^{14}H^{8}O^{9}$, qui ne s'accorde pas avec l'analyse citée.

[2] La matière analysée par M. Hlasiwetz provenait du faux quinquina (*China nova*); l'auteur déduit de ses résultats la formule $C^{28}H^{19}O^{17}$.

l'oxygène, en se colorant en rouge-brun. La substance qui se duit ainsi est connue sous le nom de *rouge cinchonique* (§ 2079). e oxydation est surtout favorisée par la présence des alcalis s.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide quinotannique, en solution con-trée, avec un peu d'acide chlorhydrique, il donne des flocons· ges qui se dissolvent dans les liqueurs alcalines avec une couleur te (Schwarz).

L'acide quinotannique est plus soluble que l'acide gallotannique s les liqueurs acides. Aussi ne peut-on pas précipiter l'acide notannique en traitant l'extrait de quinquina par l'acide sul-ique ou l'acide chlorhydrique concentrés.

es bases donnent avec l'acide quinotannique des combinai-s encore plus altérables au contact de l'air que les gallotannates.

L'acide quinotannique se comporte comme l'acide gallotan-ne avec la gélatine, l'amidon, l'albumine. Il produit un abon-e précipité gris jaunâtre dans la solution de l'émétique; il co-e en vert les sels ferriques.

2079. *Rouge cinchonique*[1]. — Cette substance résulte de l'ac-n de l'oxygène sur l'acide quinotannique. Elle est contenue s les quinquinas en quantité fort notable.

Suivant M. Schwarz, on peut l'en extraire de la manière sui-te : on traite par l'ammoniaque diluée l'écorce de quinquina blablement épuisée par l'eau bouillante, et l'on ajoute de l'a-e chlorhydrique à l'extrait ammoniacal : il se précipite ainsi flocons brun-rouge, composés de rouge cinchonique et d'acide novatique (§ 1992). Ceux-ci étant ensuite traités par un lait de aux étendu, on obtient un quinovate de chaux soluble, et une binaison insoluble de chaux et de rouge cinchonique. On décom-e cette combinaison par l'acide chlorhydrique; on redissout uge cinchonique dans de l'ammoniaque diluée, on le précipite nouveau par l'acide chlorhydrique, et, après l'avoir convena-ment lavé, on le dissout dans l'alcool et on évapore à siccité la tion alcoolique.

Desséché, le rouge cinchonique se présente sous la forme d'une e brillante, presque noire, rouge foncé, en poudre presque

BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*. — PELLETIER et CAVENTOU, *Ann. de Chim. et de*, XV, 315. — HLASIWETZ, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXIX, 138. — az, *ibid.*, LXXX, 332. — GERAUD-BOISSENOT, *Journ. de Pharm.*, [3] XXV, 199

insoluble dans l'eau, fort soluble dans les alcalis, l'alcool et l'éther. Il n'est pas altéré par les acides dilués, et ne donne pas de coloration particulière avec les sels ferriques.

Il a donné à l'analyse[1] :

	Schwarz.	Hlasiwetz.	
Carbone.	53,63	61,10	61,32
Hydrogène. . . .	5,36	5,05	5,26
Oxygène.	»	»	»

M. Schwarz admet les rapports $C^{12}H^{7}O^{7}$; M. Hlasiwetz, $C^{12}H^{8}O^{4}$; les deux formules sont également contestables.

A la distillation sèche, le rouge cinchonique fournit de l'acide pyrogallique (Guiraud-Boissenot), une huile empyreumatique, et une substance rouge carminée volatile, soluble dans l'alcool, l'éther et les alcalis, insoluble dans l'eau, et douée d'une odeur aromatique.

La solution alcoolique du rouge cinchonique est entièrement précipitée par l'acétate de plomb.

Acide vératrique.

Composition : $C^{18}H^{10}O^{8}$.

§ 2080. La découverte de ce corps est due à M. Merck[2]. On se le procure en épuisant la graine de cévadille par de l'alcool mélangé d'acide sulfurique, et précipitant l'extrait par de l'hydrate de chaux ; il se produit alors un précipité de vératrine et de sulfate de chaux, qu'on sépare par le filtre ; le vératrate de chaux reste en dissolution ; on en chasse l'alcool par la distillation, et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique ou sulfurique au résidu ; l'acide vératrique cristallise alors par le refroidissement du mélange ; on le purifie en traitant sa solution alcoolique par du charbon animal.

Il s'obtient, par l'évaporation spontanée, en aiguilles quadrilatères. A 100°, ces cristaux perdent de l'eau (?), et deviennent d'un blanc mat ; ils fondent, à une température supérieure, en un liquide incolore, et se subliment plus tard sans s'altérer. Il est peu

[1] La matière analysée par M. Schwarz avait été extraite du quinquina jaune royal ; la matière analysée par M. Hlasiwetz provenait de l'écorce du faux quinquina (*China nova*).

[2] Merck (1839), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXIX, 188. — Sonnoetter, *ibid.*, XXIX, 190.

uble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, so-
le dans l'alcool, surtout à chaud, insoluble dans l'éther.

Il a donné à l'analyse[2] :

	Schroetter.	$C^{18}H^{10}O^{8}$.
Carbone. . .	59,1	59,3
Hydrogène. .	5,5	5,5
Oxygène. . .	35,4	35,2
	100,0	100,0

'acide nitrique et l'acide sulfurique concentrés ne l'attaquent
beaucoup.

es *vératrates* à base d'alcali sont fort solubles dans l'eau et l'al-
, cristallisables et non déliquescents.

e *sel de plomb* est insoluble dans l'eau.

e *sel d'argent*, $C^{18}H^{9}AgO^{8}$, est un précipité blanc légèrement
ble dans l'eau, et contenant :

		$C^{18}H^{9}AgO^{8}$.
Carbone.	36,8	37,3
Hydrogène.	3,2	3,1
Oxyde d'argent. . .	39,9	40,1

2081. Le *vératrate d'éthyle*[2] ou éther vératrique, $C^{18}H^{9}(C^{4}H^{5})$
s'obtient aisément en dissolvant l'acide vératrique dans l'al-
concentré, et en saturant la solution, moyennement concen-
par du gaz chlorhydrique, pendant qu'on la chauffe. Il ne
pas employer une solution trop concentrée, autrement l'acide
rique s'en sépare dès que le gaz y arrive. Après avoir chassé
a distillation l'acide et l'éther chlorhydriques excédants, on
e de l'eau au résidu ; l'éther vératrique s'en sépare alors à l'état
huile épaisse qui finit par se concréter.

est une masse cristalline, rayonnée et très-friable ; elle fond
l'eau déjà à 42°, et se concrète par le refroidissement. Elle
resque sans odeur, d'une saveur légèrement amère, brûlante
peu aromatique. Elle est à peine soluble dans l'eau ; sa dis-
ion alcoolique la dépose en aiguilles brillantes, groupées en
es. Sa densité est de 1,141 à 18°.

La composition de l'acide vératrique est la même que celle de l'acide éverninique
(2012).

WILL (1841), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXVII, 198.

Elle renferme :

	Will.		Calcul.
Carbone. . .	62,05	61,95	62,86
Hydrogène. .	6,58	6,66	6,67
Oxygène. . .	»	»	30,47
			100,00

La potasse caustique attaque à chaud l'éther vératrique e veloppant des vapeurs d'alcool.

Acides peu connus ou douteux.

§ 2082. *Acide achilléique.* — Cet acide existe, suivant Z non [1], dans la millefeuille (*Achillea millefolium*, L.).

Pour l'extraire, on fait une infusion de toutes les partie plante, moins la racine, on l'évapore à la moitié de son volu on la précipite par l'acétate de plomb. Après avoir lavé le pité, on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on filtre la li vert-brunâtre, on en chasse l'excédant d'hydrogène sulfu on la sature par un excès de carbonate de potasse qui pr du carbonate de chaux. On filtre la dissolution, et on la tra du noir animal, lavé préalablement à l'acide chlorhydriq bout de vingt-quatre heures, la dissolution est incolore et lin on la précipite alors par l'acétate de plomb, on décompose l cipité par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore la dissolution au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ait acquis une densité de 1 l'acide achilléique jaunit aisément si l'on concentre davanta

Par l'évaporation spontanée, l'acide achilléique se dépos la forme de prismes incolores, sans odeur, mais d'une saveu acide qui agace les dents. Il se dissout dans 2 p. d'eau à 12' ne précipite pas l'acétate de plomb neutre, mais il produit u cipité abondant dans le sous-acétate. Avec les alcalis, il don sels neutres peu solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'ea

Il n'a pas été analysé.

Le *sel d'ammoniaque* est incristallisable et insoluble l'alcool.

Le *sel de potasse* cristallise en fines aiguilles, inaltérables à

Le *sel de soude* est également cristallisable.

[1] Zanon, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LVIII, 21.

Le *sel de chaux* s'obtient en prismes ou en aiguilles insolubles ıs l'alcool.

Le *sel de magnésie* se réduit par la dessiccation en masse gom-ıse, transparente et jaunâtre.

; 2083. *Acide anacardique.* — Cet acide est contenu, en même ıps que le *cardol* (§ 2084), dans le péricarpe des noix d'acajou. ici comment M. Staedeler[1] obtient ces deux corps : on épuise le icarpe par l'éther, on éloigne ce solvant par la distillation, et on : le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau, pour enlever une ite quantité de tannin. On dissout ensuite ce résidu dans quinze ingt fois son poids d'alcool, et on le met en digestion avec de 'drate de plomb récemment précipité. Celui-ci s'empare de l'a-: anacardique, ainsi que d'un produit de décomposition du car-, en laissant celui-ci en dissolution.

On délaye le sel de plomb dans l'eau, on le décompose par le hydrate d'ammoniaque, et l'on décante l'anacardate d'ammo-que produit dans cette réaction. On ajoute à ce dernier de l'acide urique étendu, de manière à mettre l'acide anacardique en li-té; celui-ci se sépare alors à l'état d'une masse molle et colié-te qui se solidifie au bout de quelque temps. On la lave à l'eau de, et on la dissout dans l'alcool; mais elle n'est pas encore en-ement pure et exige de nouvelles purifications.

A l'état de parfaite pureté, l'acide anacardique constitue une ıse blanche et cristalline qui fond à 26°, et redevient cristalline le refroidissement. Il est sans odeur, mais sa saveur est aro-tique et brûlante; il ne rubéfie pas la peau. On peut le chauffer 50°, sans qu'il dégage des produits condensables, mais déjà 00° il développe une odeur particulière, sans perdre sensible-ıt de son poids. Au-dessus de 200°, il se décompose en donnant ı huile incolore très-fluide. Il brûle avec une flamme fuligi-se, et tache le papier. Il se liquéfie par le contact prolongé à ', en développant une odeur semblable à celle de la graisse ce. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément; les solutions rou-ent le tournesol.

[1] STAEDELER (1847), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIII, 137.

Elle renferme :

	Will.		$C^{44}H^{30}O^{4}$.
Carbone. . .	62,05	61,[illegible]	75,04
Hydrogène. .	6,58	[illegible]	9,07
Oxygène. . .	»	»	15,89
			100,00

La potasse caustique attaque [illegible] de l'expérience, la form[illegible] veloppant des vapeurs d'alcoo[illegible]

[illegible] dissout aisément l'acide ana[illegible]

Acides [illegible] égèrement en rouge; l'eau en sé[illegible] [illegible]ération. L'acide nitrique le conv[illegible]

§ 2082. *Acide achi*[illegible] spongieuse; par l'ébullition, il se dé[illegible] non[1], dans la millef[illegible], et l'on obtient des produits solides [illegible]

Pour l'extraire. [illegible] paraissent être les mêmes que ceux aux [illegible] plante, moins le [illegible] lieu dans les mêmes circonstances. [illegible] on la précipit[illegible] anacardique forme des sels tantôt crista[illegible] pité, on le d[illegible]

vert-brun[illegible] *d'ammoniaque* s'obtient en dissolvant l'acide dans [illegible] on la sa[illegible] il se produit ainsi une liqueur épaisse. Desséché[illegible] du carb[illegible] celle-ci perd de l'ammoniaque en laissant une ma[illegible] du n[illegible] non cristalline, qui donne avec l'eau un liquide t[illegible] bou[illegible] celui-ci s'éclaircit par l'addition de quelques g[illegible] on [illegible] d'ammoniaque. Une addition de sel ammoniac, même en [illegible] ci[illegible] sépare la combinaison sous forme de coagulum.

[illegible] *Le sel de potasse* s'obtient en dissolvant l'acide anacardiqu[illegible] une lessive de potasse moyennement concentrée, tant que cel[illegible] [illegible]ère sans trouble. L'addition de l'eau n'en sépare pas un sel [illegible] mais, si l'on fait passer du gaz carbonique dans la solution co[illegible] [illegible]trée, il se précipite un sel acide en flocons blancs. On évap[illegible] [illegible]tout à siccité, et l'on extrait le sel acide par l'éther. Celui-c[illegible] [illegible]bandonne par l'évaporation sous la forme d'une masse blan[illegible] [illegible]amorphe, fort soluble dans l'eau et l'alcool; elle a donné [illegible] [illegible]nalyse 14,22 pour 100 de potasse.

Le sel de baryte obtenu par double décomposition avec le [illegible] [illegible]rure de baryum et l'anacardate d'ammoniaque, forme un pr[illegible] blanc qui brunit par la dessiccation. Ce sel a donné 47,67 po[illegible] de sulfate de baryte.

[1] Traduite dans ma notation, cette formule ferait de l'acide anacardique un [illegible] [illegible]dibasique.

précipite pas lorsqu'on mélange une solu-
l'alcool avec une solution alcoolique
on ajoute de l'ammoniaque, il se
tôt gélatineux d'anacardate
. 33,95 pour 100 de sulfate

nacardate d'ammoniaque et le sul-
précipité blanc, qui se colore peu

re, à l'état d'un précipité résineux, brun
nge des solutions alcooliques de perchlorure
acardique, et qu'on y ajoute goutte à goutte de
e précipité est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais
l'éther. Séché à 60°, il donne par la calcination 18,0
eroxyde de fer.

l de nickel forme un précipité blanc.

l de cobalt constitue des flocons violacés.

l de plomb s'obtient sous la forme d'un précipité blanc et en mélangeant une solution bouillante d'acide anacardique e solution alcoolique d'acétate de plomb. Examiné au ope, le précipité se présente à l'état de globules radiés asés, se divisent en fragments réguliers. Ce sel jaunit gue et acquiert une odeur rancide. Il a donné à l'analyse :

	Staedeler.		$C^{44}H^{30}Pb^2O^7$.
Carbone	47,23	47,68	47,43
Hydrogène . . .	5,43	5,51	5,37
Oxyde de plomb.	40,42	40,03	40,02

quefois, en opérant à une basse température, on peut aussi un sel double, cristallisé en paillettes semblables à la cho-, et composé *d'acétate et d'anacardate de plomb acide*, $O^4 + C^{44}H^{31}PbO^7$ (?). Ce sel double a donné à l'analyse :

	Staedeler.	Calcul.
Carbone.	47,07	46,71
Hydrogène.	5,55	5,50
Ox. de plomb . . .	36,35	36,13

d'argent s'obtient sous la forme d'un précipité blanc, lourd rulent, lorsqu'on mélange une solution d'argent neutre solution concentrée d'acide anacardique. Ce précipité est dans l'alcool, surtout en présence d'un acide libre. Il

L'acide anacardique a donné à l'analyse :

	Staedeler.			$C^{44}H^{32}O^{7}$.
Carbone. . . .	75,06	75,05	75,07	75,04
Hydrogène. . . .	9,17	9,19	9,19	9,07
Oxygène. . . .	»	»	»	15,89
				100,00

Malgré la concordance du calcul et de l'expérience, la formule $C^{44}H^{32}O^{7}$ ne me paraît pas exacte.

L'acide sulfurique concentré dissout aisément l'acide anacardique et la solution se colore légèrement en rouge ; l'eau en sépare l'acide anacardique sans altération. L'acide nitrique le convertit en une masse jaune et spongieuse ; par l'ébullition, il se dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient des produits solides et des produits liquides, qui paraissent être les mêmes que ceux auxquels les acides gras donnent lieu dans les mêmes circonstances.

§ 2084. L'acide anacardique forme des sels tantôt cristallisés, tantôt amorphes.

Le *sel d'ammoniaque* s'obtient en dissolvant l'acide dans l'ammoniaque ; il se produit ainsi une liqueur épaisse. Desséchée dans le vide, celle-ci perd de l'ammoniaque en laissant une masse gélatineuse, non cristalline, qui donne avec l'eau un liquide trouble et filant ; celui-ci s'éclaircit par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque. Une addition de sel ammoniac, même en petite quantité, sépare la combinaison sous forme de coagulum.

Le *sel de potasse* s'obtient en dissolvant l'acide anacardique dans une lessive de potasse moyennement concentrée, tant que cela s'effectue sans trouble. L'addition de l'eau n'en sépare pas un sel acide, mais, si l'on fait passer du gaz carbonique dans la solution concentrée, il se précipite un sel acide en flocons blancs. On évapore tout à siccité, et l'on extrait le sel acide par l'éther. Celui-ci l'abandonne par l'évaporation sous la forme d'une masse blanche et amorphe, fort soluble dans l'eau et l'alcool ; elle a donné à l'analyse 14,22 pour 100 de potasse.

Le *sel de baryte* obtenu par double décomposition avec le chlorure de baryum et l'anacardate d'ammoniaque, forme un précipité blanc qui brunit par la dessiccation. Ce sel a donné 47,67 pour 100 de sulfate de baryte.

[1] Traduite dans ma notation, cette formule ferait de l'acide anacardique un corps quadribasique.

tel de chaux ne se précipite pas lorsqu'on mélange une solu-
'acide anacardique dans l'alcool avec une solution alcoolique
orure de calcium; mais, si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se
it un précipité tantôt grenu, tantôt gélatineux d'anacardate
ux. Le sel séché à 100° a donné 33,95 pour 100 de sulfate
ux.

tel ferreux s'obtient par l'anacardate d'ammoniaque et le sul-
rreux sous la forme d'un précipité blanc, qui se colore peu
à l'air.

tel ferrique se sépare, à l'état d'un précipité résineux, brun
lorsqu'on mélange des solutions alcooliques de perchlorure
et d'acide anacardique, et qu'on y ajoute goutte à goutte de
oniaque; le précipité est insoluble dans l'eau et l'alcool, mais
e dans l'éther. Séché à 60°, il donne par la calcination 18,0
le peroxyde de fer.

el de nickel forme un précipité blanc.

tel de cobalt constitue des flocons violacés.

tel de plomb s'obtient sous la forme d'un précipité blanc et
, en mélangeant une solution bouillante d'acide anacardique
ıne solution alcoolique d'acétate de plomb. Examiné au
ıcope, le précipité se présente à l'état de globules radiés
crasés, se divisent en fragments réguliers. Ce sel jaunit
ngue et acquiert une odeur rancide. Il a donné à l'analyse :

	Staedeler.		$C^{44}H^{30}Pb^{2}O^{7}$.
Carbone	47,23	47,68	47,43
Hydrogène . . .	5,43	5,51	5,37
Oxyde de plomb.	40,42	40,03	40,02

:lquefois, en opérant à une basse température, on peut aussi
r un sel double, cristallisé en paillettes semblables à la cho-
ne, et composé *d'acétate et d'anacardate de plomb acide*,
$bO^{4} + C^{44}H^{31}PbO^{7}$ (?). Ce sel double a donné à l'analyse :

	Staedeler.	Calcul.
Carbone.	47,07	46,71
Hydrogène.	5,55	5,50
Ox. de plomb . . .	36,35	36,13

el d'argent s'obtient sous la forme d'un précipité blanc, lourd
vérulent, lorsqu'on mélange une solution d'argent neutre
ne solution concentrée d'acide anacardique. Ce précipité est
: dans l'alcool, surtout en présence d'un acide libre. Il

plomb; après avoir décomposé le précipité par l'hydrogène sulfuré, on traite la liqueur filtrée par le charbon animal, et on la laisse cristalliser.

Suivant MM. Muspratt et Danson, l'acide contenu dans les sels aurait la même composition $C^{24}H^{20}O^{32}$ qu'à l'état libre.

Si l'on ajoute un acide minéral à l'un de ses sels à base de terre alcaline, la liqueur se prend en gelée.

§ 2089. *Acides du cerveau*[1]. — La masse cérébrale, chez l'homme, est formée d'une matière albumineuse, contenant beaucoup d'eau et mélangée avec une matière grasse. Suivant M. Frémy, celle-ci se compose de cholestérine (§ 1982), de traces d'oléine, de margarine et d'acides gras, ainsi que de deux acides particuliers, l'*acide cérébrique* et l'*acide oléophosphorique*. Ces principes immédiats ne se trouvent pas toujours dans le cerveau à l'état isolé: l'acide cérébrique est souvent combiné avec la soude ou avec le phosphate de chaux; l'acide oléophosphorique y existe ordinairement à l'état de sel de soude.

Suivant M. Gobley[2], l'acide cérébrique (*cérébrine*) est contenu non-seulement dans le cerveau, dans la moelle épinière et dans les nerfs, mais encore, en petite quantité, dans le jaune d'œuf, dans les œufs et la laite des poissons, dans le sang veineux.

Pour extraire les acides du cerveau, on commence par le couper en petits fragments, et on le traite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, en le laissant ensuite pendant quelques jours en contact avec ce liquide. Cette opération a pour but d'enlever au cerveau la grande quantité d'eau qu'il contient, ce qui empêcherait l'éther d'agir sur lui. Si ce premier traitement a été bien fait, la partie albumineuse du cerveau doit être coagulée; elle a perdu son élasticité et se laisse comprimer facilement; on la soumet alors à l'action de la presse, on la divise rapidement dans un mortier, et on la traite par l'éther. Après avoir soumis le cerveau à l'action de l'alcool, on ne doit pas le laisser exposé à l'air; car l'alcool qu'il retient toujours

[1] Couerbe, *Ann. de Chim. et de Phys.*, LVI, 160. — Frémy, *Ann. de Chim. de et Phys.*, [3] II, 463. *Journ. de Pharm.*, [3] XII, 13.

M. Couerbe avait indiqué dans le cerveau l'existence de plusieurs substances, que M. Frémy a reconnues pour des mélanges. La *céphalote* de M. Couerbe est un mélange de cérébrate de chaux ou de soude avec des traces d'albumine et d'acide oléophosphorique; l'*éléencéphol* est un mélange d'oléine, d'acide oléophosphorique, d'acide cérébrique et de cholestérine; la *cérébrote* est un mélange d'acide cérébrique avec de petites quantités de cérébrate de chaux et d'albumine cérébrale, etc.

[2] Gobley, *Journ. de Pharm.*, [3] XII, 12; XVII, 408; XIX, 408; XXI, 252.

on; M. Staedeler pense que cette propriété pourrait faire employer les noix d'acajou comme agent thérapeutique, au lieu des intharides, dont le prix est fort élevé.

§ 2086. *Acide bébirique.* — Il se trouve, suivant M. Maclagan [1], ns l'écorce d'un arbre de la Guyane anglaise, le *Nectandra Ro-iei*, appelé dans le pays *bébéeru*. Il y est en combinaison avec deux calis particuliers, la bébéerine et la sépirine.

Pour l'extraire, on épuise l'écorce de bébéeru par de l'eau ai-isée d'acide acétique ; on précipite les alcalis par l'ammoniaque, i verse de l'acétate de plomb dans la liqueur filtrée, et on décom-se le précipité par l'hydrogène sulfuré. Après avoir enlevé sulfure de plomb, on abandonne la liqueur acide sur de l'acide lfurique, et l'on reprend le résidu par de l'éther qui ne dissout s la matière colorante. Par l'évaporation de la liqueur éthérée, cide bébirique reste sous la forme d'une matière blanche cris-lline, ayant l'éclat de la cire.

Ce corps se réduit peu à peu à l'air en un liquide sirupeux. Il nd un peu au-dessus de 200°, et se sublime en aiguilles grou-les en faisceaux.

Il forme, avec la potasse et la soude, des sels déliquescents, so-bles dans l'alcool ; avec les alcalis terreux, il donne, au contraire, s sels très-peu solubles ; le sel plombique aussi n'est que légè-ment soluble dans l'alcool.

§ 2087. *Acide bolétique.* — Suivant M. Braconnot [2], cet acide iste dans le polypore faux-amadouvier (*Boletus pseudo-igniarius*); d'après les expériences récentes de M. Bolley et de M. Des-ignes, il est identique à l'acide fumarique.

§ 2088. *Acide carmufellique.* — MM. Muspratt et Danson [3] nnent ce nom à un produit qui se forme en petite quantité par ction de l'acide nitrique sur l'extrait aqueux des clous des girofle, même temps que des vapeurs fort irritantes, de l'acide hyponi-que, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique. Le mélange nt été filtré et concentré par l'évaporation, l'acide carmufellique dépose sous la forme de paillettes micacées de couleur jaune ; on sout celles-ci dans l'eau bouillante, on précipite par l'acétate de

[1] MACLAGAN, *Ann der Chem. u. Pharm.*, XLVIII, 106.
[2] BRACONNOT, *Ann. de Chimie*, LXXX, 272. — BOLLEY, *Ann. der Chem. u. Pharm.* XVI, 44. — DESSAIGNES, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVII, 782.
[3] MUSPRATT et DANSON, *Philos. Magaz.*, [4] II, 293; *Journ. f. Prakt. Chem.*, LV, 25.

coup d'eau et mélangée avec une matière grasse. Sui
celle-ci se compose de cholestérine (§ 1982), de t
de margarine et d'acides gras, ainsi que de deux acid
l'*acide cérébrique* et l'*acide oléophosphorique*. Ces p
diats ne se trouvent pas toujours dans le cervea
l'acide cérébrique est souvent combiné avec la so
phosphate de chaux; l'acide oléophosphorique y
rement à l'état de sel de soude.

Suivant M. Gobley [2], l'acide cérébrique (*cérébri*
non-seulement dans le cerveau, dans la moelle épin
nerfs, mais encore, en petite quantité, dans le jau
les œufs et la laite des poissons, dans le sang veine

Pour extraire les acides du cerveau, on commenc
en petits fragments, et on le traite à plusieurs repr
bouillant, en le laissant ensuite pendant quelques j
avec ce liquide. Cette opération a pour but d'enleve
grande quantité d'eau qu'il contient, ce qui empê
d'agir sur lui. Si ce premier traitement a été bien fa
bumineuse du cerveau doit être coagulée; elle a p
ticité et se laisse comprimer facilement; on la soumet
de la presse, on la divise rapidement dans un mortie
par l'éther. Après avoir soumis le cerveau à l'action d
doit pas le laisser exposé à l'air; car l'alcool qu'il r

ɔlirait alors, et la masse, devenue aqueuse, ne se laisserait plus r par l'éther. Le traitement à l'éther doit être fait d'abord à :t ensuite à chaud ; les liqueurs qui en proviennent, étant ses à la distillation, laissent un résidu contenant l'acide céue et l'acide oléophosphorique.

cool laisse déposer, par le refroidissement, une substance ıe contenant du phosphore ; la liqueur ne retient en dissoque des matières grasses, et présente ordinairement une ɔn acide due à de l'acide phosphorique.

Pour extraire l'acide cérébrique, il faut reprendre la masse ıant de l'évaporation de l'éther, par une grande quantité r ; on précipite ainsi une substance blanche qu'on isole par antation, et qui, exposée à l'air, ne tarde pas à se transforn une masse cireuse et grasse. Ce précipité contient de l'acide ique souvent combiné avec le phosphate de chaux ou avec la de l'acide oléophosphorique uni à la chaux ou à la soude, et bumine cérébrale qui a été entraînée par les corps précédents. prend le précipité par de l'alcool absolu et bouillant, légèreaiguisé d'acide sulfurique. Il reste alors en suspension des s de chaux et de soude, mélangés d'albumine, qu'on séar le filtre ; les acides cérébrique et oléophosphorique sont en ıtion et se déposent par le refroidissement. On lave le méd'acide avec de l'éther froid, qui s'empare de l'acide oléohorique, sans dissoudre l'acide cérébrique. Finalement on ssoudre ce dernier dans l'éther bouillant, et on le fait cristalɩlusieurs fois.

cide cérébrique ainsi purifié se présente sous la forme de grains blancs cristallins. Il est entièrement soluble dans l'alɔouillant, presque insoluble dans l'éther froid, plus soluble 'éther bouillant. Il se gonfle dans l'eau bouillante comme l'aı, mais il y paraît insoluble. Il fond à une température élevée ɔisine du point auquel il se décompose.

donné à l'analyse :

	Frémy.
Carbone.	66,7
Hydrogène.	10,6
Azote.	2,3
Phosphore.	0,9
Oxygène.	19,5
	100,0

dépose alors l'acide lichenstéarique dont on complète la purification par des cristallisations dans l'alcool.

Le résidu insoluble dans l'alcool faible qui a servi à extraire l'acide lichenstéarique, renferme la plus forte proportion d'acide cétrarique. On le décolore d'abord par des traitements à l'éther additionné d'une huile essentielle qui se charge de la matière verte; ensuite on le traite par l'alcool concentré et bouillant, qui extrait l'acide cétrarique, et le dépose, à l'état cristallisé, par le refroidissement; enfin de nouveaux traitements par le charbon animal et par la potasse caustique permettent d'obtenir l'acide cétrarique à l'état de parfaite pureté. La substance étrangère dont il est souillé n'est pas soluble dans la potasse.

L'acide cétrarique se présente sous la forme d'un tissu d'aiguilles extrêmement ténues comme des poils, d'un blanc éclatant, d'une saveur franchement amère; il n'est pas volatil, et ne fond pas sans se décomposer. Il est presque insoluble dans l'eau; l'alcool bouillant et concentré le dissout aisément; l'éther le dissout peu. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation.

Il a donné à l'analyse [1] :

	Knop et Schnedermann.			$C^{36}H^{16}O^{16}$
Carbone. . .	60,25	60,06	60,05	60,0
Hydrogène. .	4,63	4,64	4,71	4,4
Oxygène. . .	»	»	»	35,6
				100,0

Lorsqu'on fait bouillir l'acide cétrarique dans l'eau, il s'altère en brunissant. Sa solution alcoolique brunit aussi par l'ébullition, et perd peu à peu sa saveur amère. Cette transformation de l'acide cétrarique s'opère encore plus rapidement lorsqu'il est combiné avec un alcali.

L'acide sulfurique colore l'acide cétrarique en jaune, puis en rouge; la masse s'agglutine et se dissout; l'eau en précipite une matière ulmique.

L'acide chlorhydrique dissout en petite quantité l'acide cétrarique; la partie non dissoute devient d'un bleu foncé. Ce produit bleu est amer, un peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il brunit rapidement par l'ébullition. L'acide sulfurique concentré le dissout en se colorant en rouge; l'eau en précipite de nouveau le

[1] C = 75,12. MM. Knop et Schnedermann admettent les rapports $C^{34}H^{16}O^{15}$.

›leu. Lorsqu'on dissout celui-ci dans un mélange de chlo-
anneux et de chlorure stannique, on peut par un alcali pré-
· de la liqueur une laque bleue (Herberger).

:ide nitrique oxyde l'acide cétrarique en donnant de l'acide
ue et une résine jaune.

chlore, le brome et l'iode paraissent ne pas altérer l'acide cé-
ie.

›91. L'acide cétrarique expulse l'acide carbonique des car-
:s alcalins, et forme des sels jaunes, solubles dans l'eau et
'alcool, et d'une amertume insupportable. Il a une grande
ıce à former des sels acides. Les sels neutres ne peuvent pas
vaporés au contact de l'air, ou même dans le vide, sans que
: cétrarique s'altère en brunissant et en perdant sa saveur
. Les sels acides se précipitent à l'état gélatineux, quand on
es sels neutres avec la moitié de l'acide chlorhydrique néces-
à leur saturation; ils se lavent difficilement, mais on peut les
her à l'air sans qu'ils brunissent.

: solution alcoolique de cétrarate de potasse acide donne avec
›rure ferrique un précipité rouge foncé, en même temps que
eur devient d'un rouge de sang.

el d'ammoniaque s'obtient à l'état de pureté, si l'on traite
cétrarique par le gaz ammoniaque; on obtient ainsi une pou-
une, ayant absorbé 10,2 p. c. d'ammoniaque.

sel de plomb est un précipité jaune et floconneux qu'on ob-
ıvec l'acétate de plomb et le cétrarate d'ammoniaque. Il a
· à l'analyse :

	Kn. et Schn.	$C^{36}H^{14}Pb^{2}O^{16}$
Carbone. . .	36,31	38,1
Hydrogène. .	2,78	2,4
Ox. de plomb.	39,68	39,6

sel d'argent constitue un précipité jaune qui brunit rapide-

›92. *Acide cévadique*[1]. — Il existe, suivant Pelletier et Ca-
ı, dans la graine de cévadille (*Veratrum Sabadilla* de Retz),
›bablement aussi dans les racines d'ellébore blanc (*Veratrum*
) et de colchique (*Colchicum autumnale*).

le prépare au moyen de l'huile qu'on extrait de la cévadille,

LETIER et CAVENTOU, *Journ. de Pharm.*, VI, 353, et *Ann. de Chim. et de*
(IV, 69.

en épuisant cette graine par l'éther, et enlevant celui-ci par poration ou la distillation. On saponifie l'huile par la p on décompose le savon par l'acide tartrique, et, après avoi le liquide, on le soumet à la distillation. On neutralise le p distillé par la baryte, on évapore à siccité le cévadate de b et on le distille avec de l'acide phosphorique sirupeux.

L'acide cévadique se sublime en aiguilles blanches et nacr a une odeur semblable à celle de l'acide butyrique. Il est s dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il entre en fusion à 20°, et se s à quelques degrés au-dessus de cette température.

Il donne avec les bases des sels doués d'une odeur partic Son sel d'ammoniaque précipite en blanc les sels ferriques.

Acide coccognidique. — Acide cristallisable, existant, s Goebel[1], dans la semence de garou (*Daphne Gnidium*, L.). précipite pas le chlorure de baryum, l'eau de chaux, l'acét plomb, le sulfate ferreux.

Acide colombique. — M. Boedeker[2] donne ce nom à un contenu dans la racine de colombo (*Cocculus palmatus*, DC. l'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'extrait alco de cette racine, traité par la chaux. Il se précipite sous la for flocons blancs, non cristallins, fort acides, presque insoluble l'eau, fort solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther à Par l'évaporation de sa solution alcoolique, il s'obtient sous la d'un vernis jaune.

Sa solution alcoolique n'est pas précipitée par l'acétate de c mais elle donne un abondant précipité blanc par l'acétate de p neutre.

Séché à 115°, il a donné à l'analyse :

	Boedeker.	$C^{42}H^{30}O^{13}$ (?)
Carbone. .	66,64	66,5
Hydrogène.	6,29	6,1
Oxygène. .	»	27,4
		100,0

Le précipité plombique séché à 130°, contient 30,53 d'oxyde de plomb.

[1] Goebel, *Repert. der Pharm.*, VIII, 202.
[2] Boedeker, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 47.

ide crotonique. — Pelletier et Caventou [1] préparent cet acide oyen de l'huile que renferme la graine de pignon d'Inde (se- e du *Croton Tiglium*, L.) On extrait l'huile de la graine au n de l'éther ou de l'alcool, et on la saponifie en la faisant lir avec une lessive de potasse; on décompose le savon par e tartrique, et l'on distille le liquide acide, après l'avoir filtré. ature ensuite le produit distillé par l'eau de baryte, on éva- à siccité le crotonate de baryte, et on le décompose par l'a- phosphorique sirupeux, dans un appareil distillatoire dont le ient est refroidi à quelques degrés au-dessous de zéro.

acide crotonique est oléagineux. Il se congèle à 5°, et se vola- sensiblement à 2 ou 3 degrés au-dessus de zéro, en répandant odeur pénétrante et nauséabonde, qui irrite le nez et les yeux. ossède une saveur âcre, cause des inflammations, et agit ne poison.

s *crotonates* n'ont point d'odeur.

sel de potasse cristallise en prismes rhomboïdaux, inaltéra- l'air, et difficilement solubles dans l'alcool de 0,85 de densité.

sel de baryte est fort soluble dans l'eau, fort soluble dans ol, et se sépare, par la concentration, sous la forme de cris- nacrés, dont la poussière irrite vivement la gorge.

sel de magnésie est grenu et très-peu soluble dans l'eau.

crotonate d'ammoniaque précipite en jaune isabelle le sulfate ux; en blanc, les sels de plomb et d'argent; en blanc bleuâ- les sels de cuivre. Il ne précipite ni le sulfate ferrique ni le orure de mercure.

ide damalurique et acide damolique. — M. Staedeler [2] donne oms à deux acides volatils particuliers qui existeraient dans e de vache.

acide damalurique renfermerait $C^{14}H^{12}O^{4}$. Il serait huileux, plus t que l'eau, et d'une odeur rappelant celle de la valériane.

1092 [3]. *Acide digitalique.* — Cet acide [4] existe, suivant M. Mo- dans la digitale pourprée.

ur le préparer, on se procure une infusion de feuilles de le, qu'on évapore jusqu'à consistance d'extrait, et qu'on

[1] LLETIER et CAVENTOU, *Journ. de Pharm.*, IV, 289. — CAVENTOU, *ibid.*, XI, 110.
[2] NER, *Repert. d. Pharm.*, XIX, 185.
[3] MORIN, *Journ. de Pharm.*, [3] VII, 294.
[4] ESSLER, *Ann. der Chem. u. Pharm.* LXXVII, 27.

mélange ensuite peu à peu avec de l'alcool à 92 ou 94 centièmes, jusqu'à ce que ce liquide ne sépare plus rien. Après avoir laissé clarifier le mélange, on décante l'alcool, et on le distille au bain-marie jusqu'à ce que le résidu ait la consistance d'un extrait épais. On fait alors bouillir ce résidu à plusieurs reprises avec de l'éther, de manière à l'épuiser complétement. L'éther dissout l'acide digitalique et la digitaline. Si l'on agite ensuite la dissolution éthérée avec de la baryte jusqu'à ce qu'elle ait acquis une réaction alcaline, l'acide digitalique se précipite entièrement à l'état de sel de baryte, et la digitaline reste en dissolution. On lave le sel avec de l'éther et de l'alcool fort pour enlever la digitaline, puis on le décompose par de l'acide sulfurique étendu, en ayant soin de ne pas convertir toute la baryte en sulfate.

Par la filtration, on obtient une solution rougeâtre fort acide. On la concentre à l'abri de l'air (par la distillation dans une cornue), en évitant d'élever trop la température. Après le refroidissement on décante la liqueur, pour la séparer d'un léger dépôt brun; on la mélange avec de l'alcool à 90 ou 96 centièmes, afin de précipiter le digitalate de baryte qui n'aurait pas été décomposé, et l'on abandonne dans le vide la liqueur filtrée, pour la faire cristalliser.

Dans toutes ces opérations, il faut éviter autant que possible le contact de l'air avec la matière, car il la transforme en une substance brune, peu soluble dans l'eau.

L'acide digitalique cristallise en aiguilles; il possède une odeur particulière, qui devient plus forte par la chaleur, et une saveur acide bien prononcée; il rougit le papier de tournesol. Il n'est pas volatil, fond aisément en se colorant et se charbonne à une température élevée sans dégager d'ammoniaque.

Il est très-soluble dans l'eau, mais la dissolution ne tarde pas à se colorer; la lumière et la chaleur en accélèrent la coloration. Il est assez soluble dans l'alcool, et s'y conserve mieux. Il est moins soluble dans l'éther que dans l'alcool.

Il n'a pas été analysé.

Il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins, mais les sels qu'il forme se décomposent au contact de l'air encore plus rapidement que l'acide libre.

Le *sel de potasse* jouit d'une si grande solubilité, qu'il est très-difficile de l'obtenir à l'état cristallisé.

Le *sel de soude* cristallise plus facilement.

Le *sel de baryte* et le *sel de chaux* sont très-solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther.

Le *sel de magnésie* est soluble.

Le *sel de zinc* donne par l'évaporation une masse gommeuse et transparente, qui se convertit au bout de quelques jours en cristaux enchevêtrés; ceux-ci jaunissent à l'air moins rapidement que les autres sels.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert.

Le *sel ferreux* est un précipité blanc. Le *sel ferrique* paraît être soluble, et ne se précipite pas.

Le *sel de plomb* est un précipité blanc.

Le *sel d'argent* est un précipité blanc, soluble dans l'acide nitrique.

Acide digitoléique. — Espèce d'acide gras, contenu, suivant M. Kosmann [1], dans les feuilles de digitale pourprée.

On épuise les feuilles de digitale par l'eau froide, et on précipite l'extrait par l'acétate de plomb. Après avoir lavé le précipité, on le décompose, à l'ébullition, par du carbonate de soude, on traite la liqueur brune filtrée par l'acide chlorhydrique, on lave bien le précipité d'acide digitoléique, et on y verse de l'alcool de 0,85, jusqu'à ce qu'il ne s'y dissolve plus rien. Par le refroidissement de la solution alcoolique, l'acide digitoléique cristallise. On redissout les cristaux dans du carbonate de soude, on précipite la solution par l'acide acétique, et l'on redissout le précipité dans l'alcool; l'acide digitoléique cristallise de nouveau par l'évaporation spontanée.

L'acide digitoléique se présente sous la forme d'aiguilles fines, groupées en étoiles ou en grains, et colorées en vert. Sa saveur est âcre et amère; son odeur est aromatique, assez agréable; il se dissout très-peu dans l'eau, mais il est fort soluble dans l'alcool et l'éther. Il rougit le papier de tournesol, et chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins et terreux.

Il n'a pas été analysé.

Les *digitoléates* sont jaunes ou d'un jaune verdâtre; les sels à base d'alcali sont solubles, les autres sels sont insolubles. La solution des sels alcalins mousse comme de l'eau de savon.

[1] KOSMANN, *Journ. de Chim. médicale*, [3] II, 377.

Le *sel de potasse* s'obtient en dissolvant l'acide, à la température de l'ébullition, dans le carbonate de potasse, évaporant la solution au bain-marie jusqu'à siccité, et reprenant le résidu par l'alcool; par l'évaporation de la solution alcoolique, le digitoléate de potasse reste sous la forme d'une masse brun-verdâtre, cristalline, d'une odeur aromatique, d'une saveur amère et âcre.

Le *sel de soude* constitue une masse visqueuse, brun-verdâtre, sans indice de cristallisation.

Le *sel de baryte* forme un précipité jaune, floconneux, qui verdit à 100°.

Le *sel de chaux* ressemble au précédent.

Le *sel de zinc* est un précipité blanc-verdâtre.

Le *sel de nickel* est un précipité vert olive.

Le *sel de cobalt* est un précipité jaune-verdâtre clair.

Le *sel de cuivre* est un précipité vert-jaunâtre.

Le *sel de ferrosum* est un précipité brun-jaunâtre.

Le *sel de plomb* forme un précipité vert foncé et floconneux. Il fond à 60°, et se solidifie par le refroidissement sans cristalliser. Traité par l'éther, il se partage en un sel acide, soluble dans l'éther (où il se dépose, par l'évaporation, sous la forme d'une masse vert-clair, irrégulièrement cristallisée) et en un sous-sel insoluble.

Le *sel d'argent* est un précipité verdâtre qui noircit à 100°.

Le *sel de mercuricum* est un précipité jaune clair.

§ 2093. *Acide euphorbique.* — Suivant M. Riegel [1], l'*Euphorbia Cyparissias* en fleurs contiendrait un acide cristallisant en aiguilles incolores dont le sel de plomb serait cristallin et soluble dans l'eau chaude, et dont les sels alcalins, également cristallisables, précipiteraient les sels de fer, d'étain, de cuivre, de mercure, de plomb et d'argent.

M. Dessaignes [2] n'a trouvé dans la même plante que de l'acide citrique, de l'acide malique et un acide coloré, précipitant la gélatine et les sels de cuivre, et noircissant par les sels ferriques.

Acide fungique. — Cet acide existerait, suivant M. Braconnot [3], à l'état libre ou sous forme de sel de potasse, dans un grand nombre de champignons.

[1] Riegel, *Jahrb. f. prakt. Pharm.* VI, 165.

[2] Dessaignes, *Journ. de Pharm.*, [3] XXV, 27.

[3] Braconnot, *Ann. de Chimie*, LXXIX, 265; *Ann. de Chim. et de Physique*, XXI, 272.

Suivant M. Dessaignes [1], il n'est qu'un mélange d'acide malique, d'acide citrique et d'acide phosphorique.

Acide hédérique. — Il est contenu, suivant M. Posselt [2], dans les graines du lierre commun (*Hedera Helix*, L.). On épuise d'abord ces graines par de l'éther pour enlever les matières grasses [3], et l'on fait bouillir le résidu avec de l'alcool. Celui-ci dissout l'acide hédérique, et le dépose par la concentration sous la forme d'aiguilles, ou de paillettes tendres, incolores, insolubles dans l'eau et dans l'éther.

L'acide hédérique est sans odeur, mais il possède à un haut degré la saveur âcre de la graine de lierre.

Il a donné à l'analyse :

	Posselt.	
Carbone . . .	66,49	66,43
Hydrogène . .	9,50	9,41
Oxygène . . .	»	»

Par la dessiccation à 100°, il perd 5,42 p. c. d'eau. Il ne fond pas par la chaleur, et se charbonne à une température élevée.

Il prend une belle couleur pourpre au contact de l'acide sulfurique concentré.

Il déplace l'acide carbonique de ses combinaisons.

Il donne avec les bases des sels gélatineux, pour la plupart insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool.

Le *sel d'ammoniaque et le sel de potasse* sont peu solubles dans l'eau, et se déposent, par le repos, sous la forme de précipités incolores et gélatineux.

Le *sel de baryte et le sel de chaux* sont gélatineux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant.

Il paraît exister plusieurs *sels de plomb*.

Le *sel d'argent* est blanc, et soluble dans l'alcool bouillant qui le dépose par le refroidissement à l'état cristallin.

La purification de l'acide hédérique est beaucoup entravée par la présence, dans la graine de lierre, d'un autre acide, semblable au tannin. Cet acide est incristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il donne avec les alcalis des sels solubles, colorés en

[1] Dessaignes, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVII, 782.

[2] Posselt, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXIX, 62.

[3] L'une de ces matières grasses est liquide, et ne paraît être que de l'oléine; l'autre est solide et se saponifie difficilement. Saponifiée par la potasse fondue, elle donne un sel qui, décomposé par l'acide tartrique, fournit un acide gras cristallisant en lames vertes, fusibles à 30°. Le sel d'argent de cet acide gras contenait 27,5 p. c. d'argent.

jaune. Il réduit aisément le nitrate d'argent, et précipite les sels de plomb et d'argent. Il donne avec les sels ferriques une coloration verte foncée. Il se décompose aisément au contact de l'air.

§ 2094. *Acide hircique.* — M. Chevreul[1] donne ce nom à un acide huileux, peu soluble dans l'eau, auquel il attribue l'odeur et le goût particuliers au suif de mouton. On l'extrait comme les autres acides gras volatils.

Le *sel de potasse* de cet acide est fort déliquescent; le *sel de baryte* est peu soluble dans l'eau, et renferme 43,8 p. c. de baryte.

Il est probable que l'acide hircique n'est qu'un mélange de deux ou de plusieurs acides homologues de la série $n\,C^2H^2+O^4$.

§ 2095. *Acide igasurique.* — Suivant Pelletier et Caventou[2], cet acide sature la strychnine dans la fève Saint-Ignace; il existe d'ailleurs en si petite quantité dans cette semence, qu'il est fort difficile de s'en procurer des quantités notables. Il est également contenu dans la noix vomique et le bois de couleuvre.

Pour le préparer, il faut prendre la magnésie qui a servi à obtenir la strychnine, et, après l'avoir dépouillée par l'eau froide de de toute matière colorante, la faire bouillir dans une grande quantité d'eau distillée. Celle-ci dissout l'igasurate de magnésie. On évapore la liqueur, et, quand elle est assez concentrée, on la précipite par l'acétate de plomb. On décompose ensuite l'igasurate de plomb par l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance de sirop. On obtient ainsi un acide d'autant moins coloré que la magnésie a été plus longtemps lavée à l'eau froide.

Evaporé à consistance de sirop et abandonné à lui-même, l'acide igasurique se dépose sous la forme de petits cristaux durs et grenus. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa saveur est acide et styptique.

Corriol considère l'acide igasurique comme n'étant que de l'acide lactique; mais, d'après des expériences plus récentes de M. Marsson[3], cette identité n'est pas réelle, car l'acide igasurique, contrairement à l'acide lactique, précipite l'acétate de plomb.

Les *igasurates* sont généralement solubles dans l'eau et l'alcool.

[1] Chevreul, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XXIII, 21. *Recherches sur les corps gras*, p. 151 et 236.

[2] Pelletier et Caventou, *Ann. de Chim. et de Phys.*, X, 142.

[3] Marsson, *Archiv. d. Pharmac.* LV, 395. En extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.* LXXII, 296.

Le *sel d'ammoniaque*, parfaitement neutre, ne forme pas de précipité dans les sels d'argent, de mercure et de fer. Il colore en vert les sels de cuivre, et y produit un précipité blanc verdâtre très-peu soluble dans l'eau.

Le *sel de baryte* est fort soluble; il cristallise difficilement en champignons (Pelletier et Caventou; suivant M. Marsson, il est incristallisable, et renferme une quantité de baryte fort rapprochée de la proportion contenue dans le lactate de baryte.)

Le *sel de chaux* et le *sel de zinc* sont incristallisables.

§ 2096. *Acide ipécuanique* [1]. — Suivant M. Willigk, la racine de *Cephaëlis Ipecacuanha* contient un acide particulier, pris par Pelletier pour de l'acide gallique. On épuise la racine pulvérisée par de l'alcool bouillant, on précipite l'extrait par le sous-acétate de plomb, et on lave le précipité par l'alcool. On le traite ensuite par l'acide acétique pour en séparer le phosphate de plomb; on ajoute à la solution acétique du sous-acétate de plomb ammoniacal, et, après avoir lavé le nouveau précipité par l'alcool, on le dépose dans l'éther et on le décompose par l'hydrogène sulfuré. On évapore ensuite la solution éthérée dans une atmosphère d'acide carbonique.

L'acide ipécuanique forme une masse amorphe, brun rougeâtre, très-amère; il est soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool et l'eau. Sa solution étendue n'est pas précipitée par l'acétate de plomb. Il donne avec les sels ferriques une coloration verte qui devient par l'ammoniaque d'un noir violacé. Mélangé avec un alcali, il se colore à l'air en absorbant de l'oxygène.

L'acide séché à 100° a donné à l'analyse :

	Expérience.		$C^{28}H^{18}O^{14}$ (?).
Carbone. . . .	56,36	56,11	56,37
Hydrogène . .	6,23	6,22	6,04
Oxygène . . .	»	»	37,59
			100,00

La solution alcoolique de l'acide a donné par l'acétate de plomb un précipité contenant 45,9 p. c. d'oxyde.

§ 2097. *Acide kramérique*. — Cet acide [2] existe, suivant Pes-

[1] Pelletier, *Ann. de Chim. et de Phys.*, IV, 172. — Willigk, *Berichte d. Akad. d. Wissensch. zu Wien*, juillet 1850. En extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXVI, 242.

[2] Peschier, *Journ. de Pharm.*, VI, 34; X, 548. —

chier, dans l'extrait de ratanhia (*Krameria triandra*) du commerce.

Pour le préparer, on opère de la manière suivante : on épuise la racine de ratanhia par l'eau bouillante; on précipite le tannin contenu dans l'extrait, en y versant une solution de gélatine; de même, on en précipite la matière colorante et l'acide gallique par une addition de sulfate ferrique. On introduit ensuite dans la liqueur de la craie, pour décomposer l'excès de sel ferrique, on filtre, et on évapore. Le résidu, qui contient du kramérate de chaux, est décomposé par le carbonate de potasse, et le kramérate de potasse est précipité par l'acétate de plomb. Le précipité, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide kramérique, qu'on évapore jusqu'à consistance de sirop.

Voici une autre méthode : on sature, par le carbonate de baryte, l'extrait de ratanhia dépouillé de tannin, la liqueur étant maintenue en ébullition; après avoir filtré, on la mélange encore chaude avec de l'acide sulfurique étendu, dont on ajoute de nouvelles portions, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; puis on filtre la liqueur bouillante, et on la laisse refroidir. Le kramérate de baryte se dépose alors sous la forme de petits cristaux flexibles d'un éclat soyeux; on dissout ce sel dans 600 parties d'eau bouillante, et on le précipite par l'acétate de plomb. Le précipité plombique est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré.

L'acide kramérique cristallise difficilement, et seulement au bout de quelque temps; les cristaux sont inaltérables à l'air. Sa saveur est acide et légèrement styptique. Il n'est point volatil.

Le *sel d'ammoniaque* cristallise en faisceaux.

Le *sel de potasse* cristallise en prismes hexaèdres, très-solubles dans l'eau et inaltérables à l'air. Il donne, avec les sels ferriques, un précipité jaune, et, avec les sels plombiques, un précipité blanc.

Le *sel de soude* cristallise facilement en prismes assez gros qui s'effleurissent à l'air.

Le *sel de baryte* forme des cristaux microscopiques, flexibles, composés d'aiguilles ou de tables hexagones. Il exige, pour se dissoudre, 600 parties d'eau bouillante; il ne se dissout pas dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse n'est précipitée ni par l'acide sulfurique (?), ni par les sulfates, mais elle l'est par les carbonates. Suivant Peschier, l'acide kramérique aurait la propriété singulière d'enlever la baryte à l'acide sulfurique. Berzélius rapporte qu'il a eu l'occasion de se convaincre lui-même de la vérité de ce fait en opérant

r de l'acide kramérique préparé par Peschier [1]. Il existe aussi un us-*sel de baryte* qui se dissout dans 450 parties d'eau.

Le sel de strontiane forme des cristaux peu solubles, inaltérables l'air.

Le sel de chaux cristallise en petites aiguilles qui exigent, pour r dissolution, 450 à 500 parties d'eau bouillante; il est insolu- dans l'alcool.

§ 2098. *Acide lichenstéarique* [2]. — C'est un acide gras contenu ns le lichen d'Islande. Nous en avons déjà indiqué le mode d'ex- ction (§ 2090).

Il se présente sous la forme de petits cristaux nacrés parfaite- nt blancs. Il est sans odeur, mais d'une saveur âcre et rancide, s amertume. Il est tout à fait insoluble dans l'eau; l'alcool le dis- t aisément, surtout à chaud, et le dépose par le refroidissement tables rhombes. L'éther et les huiles essentielles le dissolvent lement. Il fond à 120° environ en une huile limpide qui se con- e par le refroidissement en une masse cristalline.

Il a donné à l'analyse [3] :

	Knop et Schn.			$C^{28}H^{24}O^{6}$.
Carbone	70,42	70,44	70,47	70,0
Hydrogène . . .	10,06	10,10	10,07	10,0
Oxygène.	»	»	»	20,0
				100,0

L'acide lichenstéarique est un acide très-faible. Il est aisément ous par les alcalis; les solutions moussent comme de l'eau de on, et ne s'altèrent pas à l'air.

Le sel d'ammoniaque est cristallisable. L'ammoniaque aqueuse sout aisément à chaud l'acide lichenstéarique; la solution se ible par le refroidissement, en se transformant en une masse che et gélatineuse, semblable à de l'albumine, et composée de its prismes microscopiques. Ce produit est fort difficile à filtrer. on ne le dissout qu'en partie en le transformant en sel acide.

Le sel de potasse se précipite sous la forme de flocons visqueux, ibles dans l'eau pure, lorsqu'on dissout l'acide lichenstéarique s le carbonate de potasse et qu'on concentre la liqueur par l'é- oration. Si l'on dessèche le sel au bain-marie et qu'on reprenne

[1] BERZÉLIUS, *Traité de Chimie*.
[2] KNOP et SCHNEDERMANN, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LV, 159.
[3] C = 75, 12 MM. Knop et Schnedermann admettent les rapports $C^{29}H^{27}O^{6}$.

le résidu par l'alcool absolu et bouillant, la liqueur dépose p refroidissement des grains blancs cristallins. Ceux-ci attirent midité de l'air, en se transformant en une masse diaphane et rente.

Le *sel de soude* ressemble au sel de potasse.

Le *sel de baryte* est un précipité blanc grisâtre qui s'agg dans l'eau bouillante. Il a donné à l'analyse :

	K. et Schn.	$C^{28}H^{23}BaO^{6}$.
Carbone. . . .	54,95	54,7
Hydrogène. . .	7,53	7,5
Baryte.	24,76	24,4

Le *sel de plomb* est un précipité blanc et floconneux qui d emplastique dans l'eau bouillante. Il renferme :

	K. et Schn.	$C^{28}H^{24}PbO^{6}$.
Carbone.	49,50	49,0
Hydrogène . . .	6,87	6,7
Ox. de plomb . .	32,09	32,6

Le *sel d'argent* est un précipité blanc-grisâtre, qui se colore peu à la lumière ; il s'altère déjà à 100°, en répandant une ode cide. Il a donné à l'analyse 31,84 p. c. d'oxyde d'argent ((33,4).

Acide papavérique et *acide rhéadique*. — M. Léon Meier ces noms à deux substances rouges, amorphes, extraites par l fleurs de coquelicots. L'auteur ne paraissant avoir opéré s mélanges, je renvoie pour les détails à son mémoire [1].

§ 2099. *Acide pneumique*. — Il se rencontre, suivant M. Ve à l'état libre et surtout à l'état de sel de soude, dans le paren pulmonaire de la plupart des animaux. Pour l'isoler, on op la manière suivante : le tissu du poumon est d'abord hach fin, puis broyé avec de l'eau distillée froide ; on passe par u la liqueur acide qu'on obtient ainsi, on la chauffe au bain pour coaguler l'albumine qu'elle renferme, puis on la neu par l'eau de baryte et on l'évapore au bain-marie. Rédui trois quarts de son volume primitif, la liqueur est ensuite mé avec une solution de sulfate de cuivre ; ce sel détermine la for d'un abondant précipité (contenant les matières grasses, l'alb non coagulée, etc., qui empêcheraient d'isoler l'acide pneum

[1] L. Meier, *Repert. d. Pharmac.* de Buchner, [3] XLI, 325.
[2] Verdeil, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIII, 604.

La liqueur filtrée contenant un excès de sulfate de cuivre, on l'enlève à l'aide d'une petite quantité de sulfure de baryum ; il se forme ainsi un précipité de sulfate de baryte et de sulfure de cuivre. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux de sulfate de soude; on y ajoute alors un peu d'acide sulfurique dilué, puis on traite le tout par de l'alcool absolu et bouillant; celui-ci dissout l'acide pneumique, en laissant le sulfate de soude à l'état insoluble.

L'acide pneumique cristallise dans l'alcool sous la forme d'aiguilles très-brillantes, groupées autour d'un centre commun. Chauffé à 100°, il ne perd pas d'eau de cristallisation; à une température plus élevée, il fond, et se décompose en donnant des produits empyreumatiques. Il est fort soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'alcool bouillant; il ne se dissout pas dans l'éther.

Il renferme du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du soufre et de l'oxygène.

Il forme des sels cristallisés avec les bases, et chasse l'acide carbonique des carbonates.

§ 2100. *Acide polygalique.* — Suivant M. Quevenne[1], cet acide constitue le principe âcre du polygala amer.

Pour l'obtenir, on épuise la plante sèche par de l'alcool marquant 33 degrés, et on concentre l'extrait alcoolique jusqu'à consistance sirupeuse. On agite ensuite le résidu avec de l'éther, pour enlever la matière grasse, et on abandonne le mélange au repos : il se forme alors un dépôt, qu'on recueille sur un filtre. Ce dépôt étant délayé dans l'eau et mélangé avec de l'alcool, l'acide polygalique impur se sépare sous la forme d'une poudre blanchâtre. Après l'avoir laissé reposer pendant quelques jours, on la jette sur un filtre, on la dissout encore humide dans l'alcool bouillant à 36 degrés, et, après avoir décoloré la solution par le charbon animal, on la filtre bouillante.

L'acide polygalique se dépose, par le refroidissement, à l'état d'une poudre blanche, amorphe, sans odeur; sa saveur, d'abord peu sensible, finit par devenir âcre et irritante. Sa poussière détermine de violents éternûments. Peu soluble dans l'eau froide, il est assez soluble dans l'eau chaude; la solution rougit le tour-

[1] Quevenne, *Journ. de Pharm*, XXII, 449; XXIII, 270. En extrait, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XX, 34; XXVIII, 248.

nesol, et mousse comme de l'eau de savon. Il se dissout également en toutes proportions dans l'alcool absolu, mais il est insoluble dans l'éther.

Suivant M. Quevenne, l'acide polygalique renferme[1] :

Carbone.	55,70
Hydrogène. . . .	7,53
Oxygène.	36,77
	100,00

Cette analyse, n'ayant pas été contrôlée par la composition de quelque sel, ne permet pas d'en déduire la formule de l'acide polygalique.

Cet acide supporte sans altération une température de 200°, mais une chaleur plus élevée le décompose.

Au contact de l'acide sulfurique concentré, il se colore d'abord en jaune, puis en rose en se dissolvant ; peu après la solution devient violette, et cette teinte persiste pendant quelques heures ; ensuite la liqueur devient bleu-grisâtre, et finit par se décolorer. Ces changements de nuance exigent le contact de l'air.

L'acide nitrique concentré dissout l'acide polygalique avec une couleur jaune ; à chaud, il se produit un peu d'acide oxalique, ainsi qu'un corps jaune qui paraît être de l'acide picrique.

L'acide chlorhydrique concentré transforme l'acide polygalique en un acide gélatineux, remarquable par son amertume, surtout lorsqu'il est combiné avec la potasse.

Les caractères acides de l'acide polygalique sont fort peu tranchés, car il ne déplace ni l'acide carbonique ni l'acide sulfhydrique, même à chaud.

L'acide polygalique exerce une action énergique sur l'économie animale ; administré à de petits animaux, même à faible dose, il embarrasse la respiration, provoque des vomissements et détermine bientôt après la mort.

Les *polygalates* se préparent par la saturation directe de l'acide polygalique avec des bases. Ils sont incristallisables, et ne s'obtiennent que sous la forme de pellicules minces, diaphanes et verdâtres.

Les *sels de potasse*, *de soude* et *de magnésie* précipitent en blanc l'acétate de plomb et le nitrate d'argent, en gris le sulfate ferrique

[1] Cette composition est calculée avec l'ancien poids atomique du carbone. Elle se rapproche beaucoup de la composition de l'acide saponique.

et en vert le sulfate de cuivre; un léger excès d'acide polygalique dissout les précipités. Les mêmes sels ne précipitent ni le chlorure d'or, ni le bichlorure de mercure.

Le *sous-sel de baryte* est un précipité blanc qu'on obtient en mélangeant l'acide polygalique avec un excès d'eau de baryte.

§ 2101. *Acide robinique.* — Il existe, suivant M. Reinsch [1], dans la racine du robinier faux acacia (*Robinia pseudo-acacia*.) L'infusion de cette racine, étant évaporée à consistance de sirop et abandonnée dans un lieu frais, dépose des cristaux rhomboïdaux, qui constituent le robinate d'ammoniaque. Ce sel précipite le sous-acétate de plomb. Le précipité, étant décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne un acide qui se prend par la concentration en une masse sirupeuse; arrosée d'alcool absolu, celle-ci donne une matière cristalline qui tombe en déliquescence à l'air humide.

§ 2102. *Acide rutinique* [2]. — C'est un composé cristallisable trouvé par M. Weiss dans les parties herbacées de la rue.

Pour l'extraire, on fait bouillir les feuilles sèches et coupées de cette plante avec du vinaigre pendant une demi-heure, on filtre la décoction bouillante, et on l'abandonne pendant quelques semaines. L'acide rutinique se précipite alors lentement sous la forme de cristaux microscopiques. Pour le purifier on le lave avec de l'eau froide, on le dissout à l'ébullition dans un mélange de 4 p. d'eau et de 1 p. d'acide acétique, on filtre la liqueur bouillante, et on la laisse reposer; au bout de quelques jours l'acide se dépose à l'état cristallin. L'eau-mère en fournit encore un peu par l'évaporation. On lave ensuite le dépôt avec de l'eau froide, on le dissout dans six fois son poids d'alcool bouillant, auquel on ajoute un peu de charbon, on filtre, on mélange la dissolution avec 1/8 d'eau, on sépare l'alcool par la distillation, et l'on abandonne le résidu pendant quelques jours dans un endroit frais. La cristallisation exige toujours beaucoup de temps, et s'effectue d'autant mieux que la liqueur est plus froide.

L'acide rutinique forme une poudre cristalline, composée de paillettes légères, très-volumineuses, d'une couleur verdâtre pâle, sans saveur. Au microscope, il se présente à l'état de prismes terminés par un pointement fort allongé.

[1] Reinsch, *Repert. d. Pharm.*, [2] XXXIX, 198.

[2] Weiss, *Pharm. Centrabl.*, 1842, p. 903. — Kummel, *N. Archiv. d. Pharm.*, de Trades, XXXI, 466. — Bonntraeger, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LIII, 385.

Insoluble dans l'eau froide, il se dissout mieux dans l'eau bouillante, en la colorant en jaune, mais il ne se dépose plus par le refroidissement; ce n'est qu'après avoir évaporé la liqueur au sixième environ de son volume primitif qu'on voit l'acide rutinique s'en séparer de nouveau à l'état cristallisé, avec beaucoup de lenteur. L'alcool bouillant de 76 centièmes dissout aisément l'acide rutinique; celui-ci ne se dépose de nouveau, à l'état amorphe, que si la solution alcoolique a été concentrée à consistance de sirop. L'éther ne dissout pas l'acide rutinique.

Suivant M. Borntraeger, l'acide rutinique séché à 100° renferme :

	Analyse.		$C^{12}H^8O^8$.
Carbone. . .	50,34	50,27	50,04
Hydrogène. .	5,55	5,54	5,54
Oxygène. . .	»	»	44.42
			100,00

L'acide rutinique fond à 180° en un liquide jaune et visqueux, sans dégager de l'eau ; par le refroidissement, l'acide fondu se prend en une masse cristalline. A 220°, on voit se sublimer quelques gouttes jaunes ; à 240°, l'acide se charbonne. Quand on le calcine au contact de l'air, il répand une odeur de caramel, prend feu et brûle avec flamme.

Il se dissout aisément dans les alcalis avec une couleur jaune rougeâtre, mais on n'a pas encore réussi à obtenir des sels définis. La solution dans la potasse brunit promptement au contact de l'air. La solution ammoniacale perd son alcali par l'évaporation.

En ajoutant une solution alcoolique de chlorure de calcium à une solution alcoolique d'acide rutinique, M. Borntraeger a obtenu un précipité vert foncé, d'une composition fort variable.

Le nitrate d'argent se réduit peu à peu à l'état métallique par son contact avec l'acide rutinique.

Une solution alcoolique d'acide rutinique donne avec l'acétate de plomb un précipité orangé, contenant :

	Analyse.		Calcul.
Carbone. . .	30,20	30,37	30,34
Hydrogène. .	2,46	2,63	2,52
Plomb. . . .	47,02	47,05	46,94

M. Borntraeger déduit des nombres précédents les rapports $C^{12}H^6O^6$, PbO, d'après lesquels l'acide rutinique éliminerait 2 atomes

eau pour se combiner avec 1 atome d'oxyde de plomb. Ces rapports me paraissent fort contestables.

§ 2103. *Acide sudorique* ou hydrotique. — Suivant M. Favre[1], l'acide accompagne l'acide lactique dans la sueur, et y existe en combinaison avec la soude et la potasse.

Voici comment M. Favre l'obtient à l'état de sel d'argent : on évapore d'abord la sueur à consistance de sirop, et l'on en précipite les sels minéraux par l'alcool absolu; ceux-ci ayant été enlevés par le filtre, on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique fumant à la liqueur alcoolique, afin de précipiter à l'état de chlorures les alcalis combinés avec l'acide sudorique et l'acide lactique. Il faut, bien entendu, éviter d'employer l'acide chlorhydrique en excès. On sépare le précipité par le filtre, et, après avoir étendu d'eau la liqueur alcoolique, on la réduit par l'évaporation au tiers environ de son volume; on a ainsi un mélange concentré d'acide sudorique, d'acide lactique et d'un peu d'acide chlorhydrique. On précipite ce mélange par le nitrate d'argent, et on lave le précipité à l'alcool absolu. Ce liquide ne dissout que le lactate d'argent, en laissant un mélange de chlorure et de sudorate d'argent.

Déduction faite du chlorure, le sudorate d'argent a donné à l'analyse :

	Favre.		$C^{10}H^{8}AgNO^{14}$.
Carbone. . .	19,80	20,10	19,87
Hydrogène. .	2,78	2,72	2,65
Azote.	4,83	»	4,63
Argent. . . .	36,38	35,30	35,76
Oxygène. . .	»	»	37,09
			100,00

La formule $C^{10}H^{8}AgNO^{14}$, admise par M. Favre, est remarquable en ce qu'elle renferme le même carbone que les formules de l'acide urique, de l'oxyde xanthique et de l'acide inosique, ce qui conduit à soupçonner certains liens de constitution entre ces corps et l'acide sudorique.

A l'état de dissolution concentrée, l'acide sudorique est une substance incristallisable, dégageant de l'ammoniaque par la chaleur.

[1] Favre, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXV, 721. *Archiv. génér. de médecine*, juillet 1852.

Il forme, avec toutes les bases, des sels solubles dans l'eau incristallisables. Tous ces sels, à l'exception du sel d'argent, s[illegible] également solubles dans l'alcool absolu.

ADDITIONS.

TOME I.

Page 248.

§ 142. *Oxalates de baryte* [1]. — Le *sel acide* se précipite lorsqu'on verse du chlorure de baryum dans un excès d'acide oxalique. Lorsque la séparation de ce sel acide est lente, il forme des cristaux triculaires assez longs. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

Oxalate de didyme [2], $C^4Di^2O^6 + 8$ aq. — Précipité dans des liqueurs neutres, ce sel est pulvérulent et d'un blanc légèrement rosé; redissous à l'aide de la chaleur et d'un excès d'acide nitrique ou chlorhydrique, il se sépare, par le refroidissement, à l'état grenu et cristallin, quelquefois même en petits cristaux roses, ayant la forme de prismes rectangulaires terminés par une pyramide à quatre faces placées sur les angles du prisme. Ce sel est entièrement insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'acide oxalique et dans les acides minéraux très-étendus. Il perd à 100° les trois quarts de son eau de cristallisation.

Page 254.

§ 145. *Oxalates de manganèse* [1]. — Le *sel neutre*, $C^4Mn^2O^6 + 4$ aq. (à 100°), constitue une poudre blanche qu'on obtient en traitant par l'acide oxalique le carbonate de manganèse récemment précipité.

Oxalate de cuivre. — Le *sel neutre*, $C^4Cu^2O^6 + 2$ aq. (à 100°), s'obtient en précipitant le sulfate de cuivre par l'acide oxalique.

§ 146. *Oxalates d'étain.* — α. *Sels stanneux.* Lorsqu'on ajoute de l'acide oxalique à une solution aqueuse de protochlorure d'étain, il se forme un précipité blanc et cristallin d'oxalate neutre de stannosum, et la liqueur ne retient en dissolution que très-peu d'étain.

Cet oxalate neutre est insoluble dans l'acide oxalique, assez soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

[1] Wicke, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 101.
[2] Marignac, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XXXVIII, 175.
[3] S. Hausmann et J. Loewenthal, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXIX, 101.

β. *Sels stanniques*. L'acide stannique récemment préparé (par la précipitation du bichlorure d'étain avec le sulfate de soude) se dissout aisément à chaud dans l'acide oxalique. La liqueur presque saturée donne, par la concentration, des paillettes contenant des quantités variables d'acide stannique; ces cristaux perdent tout leur étain par de nouvelles cristallisations. La même liqueur bleuit au contact des rayons solaires, même à l'abri de l'air, mais cette coloration disparaît de nouveau à l'ombre.

Les alcalis et les carbonates alcalins précipitent en blanc la solution de l'acide stannique dans l'acide oxalique ; le précipité est d'abord soluble dans l'eau, mais abandonné au sein du liquide, il y devient insoluble. MM. Hausmann et Lœwenthal supposent qu'il constitue une combinaison définie d'acide stannique et d'acide oxalique (C^4O^6, 12 SnO^2 + 12 aq.); il est probable toutefois qu'il n'est que de l'acide stannique hydraté, imprégné d'un peu d'acide oxalique.

Page 442.

§ 246. *Sulfocyanures de platine* [1]. — M. Buckton a fait connaître deux séries de sels doubles, dont la composition est semblable à celle des chloroplatinites et des chloroplatinates, et qu'on obtient par double décomposition en traitant le sulfocyanure de potassium par le chloroplatinite ou le chloroplatinate de potasse :

Sulfocyanoplatinites : $\text{Cy}S^2Pt$, $\text{Cy}S^2M$.

Sulfocyanoplatinates : $(\text{Cy}S^2)^2Pt$, $\text{Cy}S^2M = (\text{Cy}S^2pt)^2$, $\text{Cy}S^2M$.

Ces sels doubles présentent une certaine stabilité, à la manière des ferrocyanures et des ferricyanures, de telle sorte qu'on peut, par double décomposition, échanger le métal qui y est combiné avec le sulfocyanure de platine. Ils sont tous fort colorés, et présentent toutes les nuances depuis le jaune clarjusqu'au rouge foncé. Ils se décomposent promptement par la chaleur en émettant une odeur particulière.

Lorsqu'on traite l'un ou l'autre de ces sels doubles par du chlore ou par de l'acide nitrique, il se produit de l'acide sulfurique, de l'acide cyanhydrique, ainsi qu'une matière colorée en rouge ou en brun, non cristalline, insoluble dans l'eau et l'alcool, inattaquable par la potasse, se colorant en jaune par l'ammoniaque. Cette ma-

[1] Buckton (1854), *The Quart. Journ. of the Chemic. Soc.*, VII, 22.

tière paraît constituer le *sulfocyanure platineux*, CyS^2Pt ; du moins, elle a donné à l'analyse :

	Buckton.		Calcul.
Carbone	8,53	8,72	7,64
Hydrogène.	0,39	0,15	»
Azote.	9,92	»	8,93
Soufre.	18,77	»	20,38
Platine.	62,27	62,02	63,05
			100,00

La réaction en vertu de laquelle ce corps prend naissance par le chlore et le sulfocyanoplatinate de potasse, peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$(CyS^2)^2Pt, CyS^2K + 11\,Cl + 16\,HO = CyS^2Pt + S^2O^6, KO, HO + S^2O^6, 2\,HO + 11\,HCl + 2\,HCy.$$

L'ammoniaque attaque les sels doubles sulfocyanoplatinés, en donnant du sulfocyanure de platosammonium (§ 246 *).

α. *Sulfocyanoplatinites*, CyS^2Pt, CyS^2M. Les sels solubles se comportent de la manière suivante avec les réactifs :

Avec les sels mercureux	Pas de précipité ; la liqueur change de couleur par l'ébullition.
— les sels d'argent.	Précipité jaune pâle.
— les sels ferreux.	Pas de changement.
— les sels cuivriques	Précipité noir tirant sur le pourpre.
— les sels cuivreux.	Précipité noir tirant sur le pourpre.
— les sels de cobalt.	Pas de changement.
— les sels de plomb.	Pas de changement.
— les sous-sels de plomb . .	Précipité jaune pâle.
— les sels d'or	Précipité couleur de saumon.
— le ferrocyanure de potass.	Précipité presque blanc, par l'ébullition.
— l'acide chromique	Abondant précipité rougeâtre, avec dégagement d'acide cyanhydrique.
— les sels de platosamine . .	Beau précipité jaune.
— les sels de diplatosamine .	Précipité couleur de chair.

L'*acide sulfocyanoplatineux* s'obtient en décomposant avec pré-

caution le sulfocyanoplatinite de baryte par l'acide sulfurique dilué. La liqueur filtrée se décompose rapidement par l'évaporation, même dans le vide, en déposant une matière rouge ou jaune, contenant du platine.

Le *sel de potasse*, CyS^2Pt, CyS^2K, peut s'obtenir en dissolvant le protochlorure de platine dans le sulfocyanure de potassium; cette dissolution s'effectue avec dégagement de beaucoup de chaleur. Cependant le meilleur procédé de préparation consiste à faire réagir parties égales de sulfocyanure de potassium et de chloroplatinite de potasse (préparé en neutralisant par le carbonate de potasse une solution chlorhydrique de protochlorure de platine). Comme le sulfocyanoplatinite de potasse est extrêmement soluble, et qu'il ne s'obtient pas bien cristallisé par l'évaporation, il faut employer le sulfocyanure en solution assez concentrée, et n'ajouter pas trop de chloroplatinite à la fois, afin d'éviter une élévation de température trop considérable. La liqueur dépose alors, par le refroidissement, de minces aiguilles qu'on purifie de chlorure de potassium à l'aide de l'alcool fort. On abandonne à l'évaporation spontanée la solution alcoolique, on exprime les nouveaux cristaux pour en séparer le sulfocyanure de potassium, et on les fait recristalliser une dernière fois dans une petite quantité d'eau.

Le même sel s'obtient par l'ébullition prolongée d'une solution de sulfocyanoplatinate de potasse, ou par l'action du carbonate de potasse sur ce dernier sel.

Le sulfocyanoplatinite de potasse se présente sous la forme de groupes étoilés (de prismes à 6 faces, au microscope), d'un beau rouge, non déliquescents, inaltérables à 100°, fort solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sel d'argent*, CyS^2Pt, CyS^2Ag, est un précipité caillebotté, semblable au sulfocyanure d'argent. Il se dissout en partie dans l'ammoniaque en se décomposant. Il se dissout aussi dans le sulfocyanure de potassium; mais la solution se décompose par l'addition de l'eau.

Le *sel de diplatosammonium*, CyS^2Pt, $\text{CyS}^2[\text{NH}^2\text{Pt}(\text{NH}^4)]$, se dépose sous la forme d'un abondant précipité couleur de chair, lorsqu'on mélange le chlorure de diplatosammonium avec un sulfocyanoplatinite soluble. Il est entièrement insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans l'acide chlorhydrique dilué. Il est isomère du sulfocyanure de platosammonium :

$$\text{GyS}^2\text{Pt}, \text{GyS}^2[\text{NH}^2\text{Pt}(\text{NH}^4)] = 2\,[\text{GyS}^2(\text{NH}^3\text{Pt})].$$

ulfocyanoplatinite de diplatosammonium. — Sulfocyanure de platosammonium.

ocyanoplatinates, $(\text{GyS}^2)^2\text{Pt}, \text{GyS}^2\text{M}$. Les sels solubles se nt avec les réactifs de la manière suivante :

els mercureux	Précipité orangé.
els d'argent.	Précipité rouge-orangé.
els ferreux.	Grains noirs brillants.
els cuivriques	Précipité rouge brique.
els cuivreux	Précipité brun.
els de cobalt.	Précipité rouge orangé.
els de plomb.	Paillettes dorées solubles.
ous-sels de plomb . .	Précipité d'un beau rouge.
els d'or.	Précipité couleur de saumon.
rocyanure de potass.	Formation de bleu de Prusse par l'ébullition.
le chromique.	Pas de précipité.
els de platosamine. .	Abondant précipité orangé.
els de diplatosamine .	Beau précipité rouge vermillon.

sulfocyanoplatinique s'obtient en précipitant par l'acide une solution concentrée et chaude de sulfocyanoplatimb. La liqueur filtrée est d'un rouge foncé, et présente fort acide ; elle déplace l'acide carbonique des carbons, et dissout le zinc avec dégagement d'hydrogène et d'un corps jaune insoluble. Évaporée rapidement dans laisse une masse confusément cristalline. Concentrée eur, elle se décompose promptement.

d'ammoniaque, $(\text{GyS}^2)^2\text{Pt}, \text{GyS}^2(\text{NH}^4)$, se prépare en le sel de potasse avec une solution moyennement con- sulfate d'ammoniaque; au moyen de l'alcool, on le sé- xcès du sulfate. Cristallisé, il se présente sous la forme exagones cramoisies. Il se conserve parfaitement à la tem- dinaire; mais, quand on fait bouillir sa solution, elle dé- t de l'acide sulfocyanhydrique.

e potasse renferme $(\text{GyS}^2)^2\text{Pt}, \text{GyS}^2\text{K}$. Lorsqu'on ajoute ure de platine à une solution froide de sulfocyanure de il se précipite simplement du chloroplatinate de potasse, gement d'acide sulfocyanhydrique. Il n'en est plus de on verse le bichlorure de platine dans une solution

de sulfocyanure de potassium, concentrée et préalablement chauffée à 70° ou 80°; il ne se produit alors pas de précipité, mais la liqueur prend une couleur rouge foncée, et dépose, par le refroidissement, de belles lames de sulfocyanoplatinate de potasse.

La meilleure manière de préparer ce sel consiste à dissoudre dans une quantité d'eau modérée 5 p. de sulfocyanure de potassium pur (pesé à l'état fondu), et à ajouter à la solution 4 p. de chloroplatinate de potasse, en chauffant presque à l'ébullition. La liqueur filtrée dépose par le refroidissement de magnifiques cristaux, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le sulfocyanoplatinate de potasse s'obtient en lames ou en prismes hexagones, d'un cramoisi foncé. Il se dissout dans 12 p. d'eau à 60°, et dans une quantité moindre d'eau bouillante ou d'alcool bouillant; il a une saveur fort nauséabonde, et ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire. Une température élevée l'altère.

Sa solution ne colore pas en rouge les sels ferriques; mais, si l'on porte le mélange à l'ébullition, elle noircit et se trouble en déposant des grains brillants. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique concentrés le décomposent. La potasse le convertit en une masse rouge et gélatineuse, sans qu'il se dégage de l'ammoniaque.

Lorsqu'on chauffe doucement le sulfocyanoplatinate de potasse avec du carbonate de potasse, il se dégage de l'acide carbonique; le mélange se décolore en partie, du sulfocyanoplatinite de potasse se dépose, et il reste en solution du sulfate de potasse, du sulfocyanure de potassium et du cyanure de potassium :

$$6\,(GyS^2)Pt, GyS^2K) + 4\,(C^2O^4, 2\,KO) = 6\,(GyS^2Pt, GyS^2K) + S^2O^6, 2\,KO + 5\,GyS^2K + GyK + 4\,C^2O^4.$$

Le *sel de soude* se prépare en précipitant le sel de plomb par le sulfate de soude. Il cristallise aisément en larges tables couleur grenat, solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *sel de baryte* s'obtient en évaporant à siccité, par une douce chaleur, un mélange de 9 p. de sulfocyanoplatinate de potasse et 4 p. de chlorure de baryum, et reprenant la masse par l'alcool. Celui-ci extrait le sulfoplatinocyanate de baryte, qui cristallise en longs prismes aplatis ou en lames d'un rouge foncé; il paraît être moins stable que le sel de potasse.

Le *sel de cuivre* se sépare sous la forme d'un précipité rouge-brique par le mélange du sulfate de cuivre avec le sulfocyanopla-

nate de potasse; bouilli au sein du liquide, ce précipité se transforme rapidement en une poudre noire. Il se dissout dans l'ammoniaque avec une belle couleur verte; l'acide chlorhydrique l'en précipite de nouveau avec une couleur brune foncée.

Le *sel de fer*, $(\text{CyS}^2)^2\text{Pt}, \text{CyS}^2\text{Fe}$, forme une précipité noir cristallin, et s'obtient par l'addition d'une solution de sulfate ferreux, légèrement acidulée, à une solution concentrée de sulfocyanoplatinate de potasse. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool. Vu au microscope, il se présente sous la forme de lames hexagones dont les angles sont arrondis. Il n'est pas attaqué par les acides sulfurique, chlorhydrique et nitrique dilués; mais l'acide nitrique concentré le dissout en produisant de l'acide sulfurique. Il est transformé par une solution froide de potasse caustique en sesquioxyde de fer, et en un liquide jaune contenant du platine et du sulfocyanure.

Un composé semblable s'obtient par le mélange d'un sel ferrique avec le sulfocyanoplatinate de potasse; toutefois il ne se précipite que par l'ébullition du mélange.

Le *sel de plomb* se précipite sous la forme de belles paillettes hexagones, dorées, par le mélange de solutions concentrées d'acétate de plomb et de sulfocyanoplatinate de potasse. Il est soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'eau froide, avec laquelle on peut le laver; il se décompose lorsqu'on essaye de le faire recristalliser dans l'eau chaude.

Un *sous-sel*, $(\text{CyS}^2)^2\text{Pt}, \text{CyS}^2\text{Pb,PbO}$, d'un rouge brillant, insoluble dans l'eau et l'alcool, s'obtient avec le sous-acétate de plomb. Il se dissout aisément dans l'acide nitrique dilué et dans l'acide acétique.

Le *sel d'argent*, $(\text{CyS}^2)^2\text{Pt}, \text{CyS}^2\text{Ag}$, est un précipité lourd, caillebotté, orangé-foncé, qui fond dans l'eau bouillante en une masse visqueuse. Récemment préparé, il se dissout à froid dans l'ammoniaque caustique; la solution se décompose à une température élevée. Il est insoluble dans un excès de sulfocyanoplatinate de potasse. Il se dissout dans le sulfocyanure de potassium; si l'on ajoute de l'eau à la solution, il se précipite du sulfocyanure d'argent, tandis que du sulfocyanoplatinate de potasse reste en dissolution.

Le *sel de mercurosum*, $(\text{CyS}^2)^2\text{Pt}, \text{CyS}^2\text{Hg}$, est un précipité caillebotté, lourd, orangé foncé, qu'on obtient en ajoutant du nitrate mercureux à une solution de sulfocyanoplatinate de potasse. Lors-

qu'on porte à l'ébullition la liqueur où s'est formé le précipité, celui-ci prend une teinte jaune claire. Chauffé à l'état sec à 150°, le précipité se décompose en se boursouflant considérablement.

§ 246ᵃ. *Sulfocyanure de platosammonium*, $CyS^2(NH^3Pt)$. — Ce composé peut s'obtenir, soit par double décomposition avec du sulfocyanure de potassium et du chlorure de platosammonium, soit par l'action de l'ammoniaque sur le sulfocyanoplatinate ou le sulfocyanoplatinite de potasse.

Pour le préparer, on fait dissoudre ensemble dans l'eau 1 p. de sulfocyanure de potassium et 1,6 p. de chlorure de platosammonium. Après avoir porté le mélange à une température voisine de son point d'ébullition, on y ajoute un volume égal d'alcool, afin de rendre plus soluble la substance qui doit se produire, et l'on filtre à chaud. La liqueur dépose alors, par le refroidissement, des aiguilles jaune-paille de sulfocyanure de platosammonium.

Lorsqu'on ajoute du carbonate d'ammoniaque à une solution saturée de sulfocyanoplatinate de potasse, le liquide devient d'un jaune pâle dans l'espace de quelques minutes, produit une effervescence, et dépose peu à peu de belles aiguilles jaunes de sulfocyanure de platosammonium ; la liqueur retient en dissolution du sulfate de potasse, du sulfocyanure de potassium, du sulfocyanure d'ammonium, et du cyanure d'ammonium. L'ammoniaque caustique produit le même effet encore plus promptement ; seulement il ne faut pas l'employer concentrée, autrement le produit est mélangé d'une matière insoluble. On recueille les cristaux sur un filtre, on les lave à l'eau froide, et on les fait recristalliser dans l'alcool chaud.

La réaction qui donne naissance au sulfocyanure de platosammonium peut se représenter de la manière suivante :

$$6\,[(CyS^2)^2Pt,\ CyS^2K] + 8\,NH^3 + 8\,HO = 6\,[CyS^2(NH^3Pt)] + S^2O^6,\ 2\,KO + 4\,CyS^2K + 2\,[CyS^2(NH^4)] + 5\,CyS^2H + CyH.$$

Le sulfocyanure de platosammonium peut aussi s'obtenir avec l'ammoniaque et le sulfocyanoplatinite de potasse ; la liqueur ne renferme alors que du sulfocyanure de potassium :

$$CyS^2Pt,\ CyS^2K + NH^3 = CyS^2(NH^3Pt) + CyS^2K.$$

Le sulfocyanure de platosammonium se présente sous la forme d'aiguilles (au microscope, de prismes rhomboïdaux) jaune-paille, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'alcool. Il fond entre 100° et 110° en un sirop couleur grenat-clair, qui durcit de

e de potasse; bouilli au sein du liquide, ce précipité se trans-
e rapidement en une poudre noire. Il se dissout dans l'ammo-
ue avec une belle couleur verte; l'acide chlorhydrique l'en
ipite de nouveau avec une couleur brune foncée.

: *sel de fer*, $(CyS^2)^2Pt$, CyS^2Fe, forme une précipité noir cris-
ı, et s'obtient par l'addition d'une solution de sulfate ferreux,
ement acidulée, à une solution concentrée de sulfocyanopla-
e de potasse. Il est insoluble dans l'eau et l'alcool. Vu au mi-
:ope, il se présente sous la forme de lames hexagones dont les
:s sont arrondis. Il n'est pas attaqué par les acides sulfurique,
rhydrique et nitrique dilués; mais l'acide nitrique concentré
ssout en produisant de l'acide sulfurique. Il est transformé
ıne solution froide de potasse caustique en sesquioxyde de fer,
ı un liquide jaune contenant du platine et du sulfocyanure.
n composé semblable s'obtient par le mélange d'un sel ferri-
avec le sulfocyanoplatinate de potasse; toutefois il ne se pré-
e que par l'ébullition du mélange.

e *sel de plomb* se précipite sous la forme de belles paillettes
ıgones, dorées, par le mélange de solutions concentrées d'acétate
lomb et de sulfocyanoplatinate de potasse. Il est soluble dans
ool, moins soluble dans l'eau froide, avec laquelle on peut le
r; il se décompose lorsqu'on essaye de le faire recristalliser
s l'eau chaude.

'n *sous-sel*, $(CyS^2)^2Pt$, CyS^2Pb,PbO, d'un rouge brillant, inso-
e dans l'eau et l'alcool, s'obtient avec le sous-acétate de plomb.
e dissout aisément dans l'acide nitrique dilué et dans l'acide
ique.

e *sel d'argent*, $(CyS^2)^2Pt$, CyS^2Ag, est un précipité lourd, cail-
ıtté, orangé-foncé, qui fond dans l'eau bouillante en une masse
ueuse. Récemment préparé, il se dissout à froid dans l'ammo-
ıue caustique; la solution se décompose à une température
ée. Il est insoluble dans un excès de sulfocyanoplatinate de
ısse. Il se dissout dans le sulfocyanure de potassium; si l'on
ıte de l'eau à la solution, il se précipite du sulfocyanure d'ar-
t, tandis que du sulfocyanoplatinate de potasse reste en disso-
on.

e *sel de mercurosum*, $(CyS^2)^2Pt$, CyS^2Hg, est un précipité cail-
ıtté, lourd, orangé foncé, qu'on obtient en ajoutant du nitrate
:curcux à une solution de sulfocyanoplatinate de potasse. Lors-

refroidissement, sous la forme de prismes courts et brillants, d'une saveur très-acide; leur solution précipite de la créatine par l'ammoniaque. Le même sel se forme lorsqu'on fait passer un courant rapide de gaz nitreux dans de l'eau contenant de la créatine en suspension; celle-ci se dissout alors promptement, puis il apparaît beaucoup de cristaux de nitrate de créatine.

Alcali produit par l'oxydation de la créatine, C^8H^5N. — Lorsqu'on fait passer du gaz nitreux dans la solution du nitrate de créatine, il se dégage beaucoup de gaz, mais la réaction, quelque prolongée qu'elle soit, ne donne pas naissance à un acide non azoté. En neutralisant le produit par la potasse, séparant la majeure partie du nitre par la cristallisation, puis ajoutant du nitrate d'argent, on obtient des cristaux solubles dans l'eau chaude, et qui, après plusieurs cristallisations, se présentent sous la forme de longues aiguilles blanches, jaunissant un peu à la lumière. Ce sel est une *combinaison de nitrate d'argent* et d'un alcali particulier; calciné, il dégage une odeur de marée. Il renferme $C^8H^5N,NAgO^6$:

	Dessaignes.	Calcul.
Carbone.	16,29	16,00
Hydrogène. . . .	2,37	2,22
Argent.	47,97	48,00

Le *chloromercurate* de l'alcali cristallise en longues aiguilles.

Le *nitrate* cristallise en masse fibreuse ou en petits prismes, très-acides au goût, et s'obtient en décomposant par un excès d'acide chlorhydrique la combinaison de l'alcali avec le nitrate d'argent.

Méthyluramine, $C^4H^7N^3$. — M. Dessaignes appelle ainsi un alcali qui se produit lorsqu'on chauffe de l'oxyde de mercure avec une solution aqueuse de créatine ou de créatinine. La liqueur dégage alors de l'acide carbonique, sans aucune trace d'ammoniaque, et l'oxyde de mercure se réduit en partie ; si l'on emploie une quantité suffisante d'oxyde, on obtient une grande quantité de cristaux d'oxalate de méthyluramine.

$$\underset{\text{Créatine.}}{2\,C^8H^9N^3O^4} + 10\,O = \underset{\text{Méthyluramine.}}{2\,C^4H^7N^3} + \underset{\text{Ac. oxaliq.}}{C^4H^2O^8} + 2\,C^2O^4 + 2\,HO.$$

On isole la méthyluramine de son oxalate en chauffant ce sel avec un lait de chaux pure, en faible excès. Par l'évaporation dans le vide, on obtient une matière incolore, à surface cristalline due peut-être à une absorption d'acide carbonique, que cet alcali attire vivement.

Ce produit est déliquescent; il a une saveur très-caustique et en

ème temps ammoniacale. Chauffé sur la lame de platine, il se bitilise presque entièrement, avec une forte odeur de créatine ilée.

Lorsqu'on le chauffe avec de l'eau de baryte, il se décompose dégageant de l'ammoniaque, accompagnée d'une odeur de rée.

Il chasse à froid l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Il préci- abondamment le chlorure de baryum et de calcium; le préci- é est soluble dans beaucoup d'eau, ainsi que dans l'acide acétique le. Il précipite le sulfate d'alumine et le chlorure ferrique, et précipités se redissolvent dans un excès du précipitant. Il pré- te le nitrate d'argent en blanc jaunâtre; il dissout l'oxyde et chlorure d'argent. Il précipite les sels de cuivre, de plomb et mercure.

Le *chloroplatinate* de méthyluramine, séché dans le vide, ren- me $C^4H^7N^3,HCl,PtCl^2$. On l'obtient, par le chlorhydrate de thyluramine et le bichlorure de platine en solutions concentrées, s la forme de superbes rhomboïdes orangés; ceux-ci, redissous recristallisés par le refroidissement, se présentent souvent en mes plats, accolés parallèlement. Calciné, ce sel exhale l'odeur la triméthylamine.

L'*oxalate*, $2\,C^4H^7N^3, C^4O^6, 2\,HO + 4$ aq., se dépose sous la forme prismes aplatis, accolés parallèlement, très-solubles dans l'eau d'une saveur désagréable. Il perd à 100° 13,25 p. c. d'eau. Il uit légèrement le tournesol. Chauffé sur la lame de platine, il hale la même odeur que la créatine.

Il est facile, au moyen de cet oxalate et du chlorure, du nitrate du sulfate de chaux, de préparer d'autres sels de méthylura- me, cristallisés, et à réaction légèrement alcaline.

M. Dessaignes fait remarquer que la méthyluramine[1] renferme éléments de l'urée et de la méthylamine, moins les éléments de au :

$$C^4H^7N^3 + 2\,HO = \underset{\text{Urée.}}{C^2H^4N^2O^2} + \underset{\text{Méthylamine.}}{C^2H^5N}.$$

[1] On peut déduire la méthyluramine de deux molécules d'ammoniaque dont 2 atomes hydrogène seraient remplacés par leur équivalent de cyanogène et de méthyle.

$$N^2\left\{\begin{matrix}Cy\\C^2H^3\\H^4\end{matrix}\right.$$

si ce rapprochement est exact, la méthyluramine fait partie de la classe des cyana- les, récemment décrites par MM. Cahours et Cloez. (Voy. t. II, p. 939.)

Page 621.

§ 389ᵃ. *Nitrite de méthyle.* — Ce corps[1] s'obtient, suivant M. Strecker, avec de l'esprit de bois, de l'acide nitrique et de l'acide arsénieux.

Il se dégage aussi à l'état gazeux lorsqu'on verse de l'acide nitrique sur la brucine.

C'est un liquide extrêmement volatil, bouillant déjà à —12°,5; il possède une odeur rappelant celle de l'éther nitreux, et brûle avec une flamme pâle, légèrement verdâtre. Traité par une solution alcoolique de potasse, il dépose des cristaux de nitrite de potasse.

Page 654.

§ 422ᵃ. Le *nitrate de mercurméthyle* renferme $C^2H^3Hg^2O,NO^5$ + aq. (Strecker[2]).

Page 667.

§ 437. *Taurine.* — D'après les expériences de M. Strecker[3], la taurine se produit artificiellement par l'action de la chaleur sur l'iséthionate d'ammoniaque (§ 765). Ce sel fond à 120° sans perdre de l'ammoniaque; à 200° il commence à dégager de l'eau; maintenu à 230°, il perd 11 p. c. de son poids. Le résidu étant dissous dans l'eau, et additionné d'alcool, il se précipite des cristaux de taurine qu'on fait recristalliser dans l'eau.

Cette réaction s'exprime par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Iséthion. d'ammon.}}{C^4H^7(NH^4)O^2,\ S^2O^6} = \underset{\text{Taurine.}}{C^4H^7NO^6S^2} + 2\ HO.$$

La taurine peut être chauffée à 240° sans fondre ni se décomposer.

Page 678.

§ 449. *Alanine.* — Un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque et d'acide cyanhydrique étant évaporé au bain-marie avec un excès d'acide chlorhydrique, fournit du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'alanine.

[1] STRECKER (1854), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 53.

[2] STRECKER, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 58. Page 655, on a représenté l'*iodure de mercurméthyle* par la formule C^2H^3HgI; lisez $C^2H^3Hg^2I$.

[3] STRECKER, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 61.

La réaction est toute différente lorsque le même mélange n'est chauffé. Dans ce cas, il se forme dans le liquide, au bout quelques jours, des cristaux incolores dont la quantité augmente peu à peu. C'est ce corps que M. Strecker appelle *hydrocyaldine*[1]. Il est insipide, sans réaction sur les couleurs végétales; st soluble dans l'eau, dans l'éther, et surtout dans l'alcool. Il fond me température peu élevée, et se sublime par une chaleur modérée; chauffé brusquement, il se décompose avec une odeur alogue à celle de l'acide cyanhydrique.

Il renferme $C^{16}H^{12}N^4$, et se forme d'après l'équation suivante :

$$3\,[C^4H^3(NH^4)O^2] + 3\,CyH + 2\,HCl = C^{16}H^{12}N^4 + 2\,NH^4Cl + 6\,HO.$$

Hyd. d'ammon. Ac. cyanhydr. Hydrocyanaldine.

Il y a là quelque analogie avec la formation de la thialdine.

La solution de l'hydrocyanaldine n'est pas précipitée par les sels argent, même après l'addition de l'acide nitrique; mais, lorsqu'on auffe cette solution, il se précipite du cyanure d'argent et il se reloppe de l'aldéhyde.

Chauffée avec la potasse, l'hydrocyanaldine dégage de l'ammoque, et la solution brunit avec séparation de résine d'aldéhyde.

L'hydrocyanaldine n'a pas de caractères alcalins; du moins, Strecker n'a pas réussi à préparer avec elle des combinaisons ines.

Page 700.

§ 462. *Acétone*. — M. Staedeler[2] a décrit plusieurs dérivés de cétone.

L'*acétone quintichlorée*, $C^6HCl^5O^2$, s'obtient par l'action d'un lange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique sur l'acéte; il se produit également par l'action du même mélange sur ide citrique, l'acide gallique et l'acide quinique. C'est un liquide olore, d'une densité de 1,6 à 1,7, et bouillant à 190°. En se binant avec 8 atomes d'eau, il forme un hydrate cristallisé en mbes fusibles à 16°.

L'*acétone perchlorée*, $C^6Cl^6O^2$, est une huile qui se forme par l'a- citrique et le chlore au soleil. Elle se combine avec 2 atomes

[1] STRECKER (1854), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 55.
[2] STAEDELER (1853), *Nachricht. d. Gesellsch. d Wissensch. zu Göttingen*, 1853, p. 121; et *Pharmac. Centralbl.*, 1853, p. 433.

d'eau en formant un hydrate cristallin fusible à 15 ou 16°. C'est à ce composé que M. Plantamour avait assigné la formule $C^8Cl^8O^2$ + 3 HO (§ 646).

Acétonine, $C^{18}H^{18}N^2$. — Une dissolution d'ammoniaque dans l'acétone laisse, par l'évaporation spontanée, un résidu incolore et sirupeux (incristallisable dans un mélange réfrigérant) qui se convertit lentement en acétonine. La transformation de l'acétone en cet alcali organique s'opère rapidement si l'on sature l'acétone par l'ammoniaque et qu'on chauffe la liqueur à 100° dans un tube scellé.

L'acétonine est un liquide incolore, doué d'une réaction alcaline, d'une odeur urineuse; elle est soluble dans l'alcool, dans l'éther et même dans l'eau; elle se précipite de sa solution aqueuse par la potasse, sous forme de gouttes huileuses.

Elle est à l'acétone ce que l'amarine est à l'hydrure de benzoïle. (Une analyse de l'acétonine n'a pu être faite à cause de l'instabilité de la substance.)

Le *chloroplatinate*, $C^{18}H^{18}N^2$, HCl, $PtCl^2$, s'obtient en cristaux prismatiques d'un jaune orangé, brillants, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau et l'alcool bouillant additionné d'un peu d'acide chlorhydrique.

Le *bioxalate*, $C^{18}H^{18}N^2$, C^4O^6, 2 HO + 2 aq., se dépose d'une solution alcoolique saturée à l'ébullition sous la forme de cristaux blancs, durs, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Ce sel perd 2 at. d'eau à 100°; il se décompose à une température supérieure.

Thiacétonine. — Par l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré sur l'acétone, il se forme une base sulfurée dont la formule probable est $C^{18}H^{19}NS^4$ (*acéthine* de Zeise [1] ?). Elle constitue des cristaux rhomboédriques jaunes, très-brillants, aisément solubles dans les acides faibles et d'une réaction alcaline. Elle paraît aussi prendre naissance par l'ébullition de la solution alcoolique du sulfhydrate de carbothiacétonine :

$$\underset{\text{Carbothiacétonine.}}{C^{20}H^{18}N^2S^4}, 2\,HS + 4\,HO = \underset{\text{Thiacétonine.}}{C^{18}H^{19}NS^4} + NH^3 + C^2O^4 + 2\,HS.$$

L'acétone représentant de l'aldéhyde dans lequel 1 at. d'hydrogène est remplacé par du méthyle, et l'aldéhyde produisant la thialdine (§ 445) par l'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, il est évident

[1] Zeise, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XLVII, 24; et *Journ. f. prakt. Chem.*, XXIX, 371.

ı thiacétonine représente la méthyl-thialdine, c'est-à-dire la ine dont 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par leur équi- de méthyle :

Thialdine. . . . . $C^{12}H^{13}NS^4$.

Thiacétonine. . . . . $C^{12}H^{10}(C^2H^3)^3NS^4$.

58. *Carbothiacétonine*, $C^{20}H^{16}N^2S^4$. — Un mélange d'acétone, fure de carbone et d'ammoniaque dépose des cristaux jaunes nstituent le *sulfhydrate* de carbothiacétonine (M. Hlasiwetz ait représentés par la formule $C^{30}H^{26}N^3S^9$). On a, en effet :

$$3\ C^6H^6O^2 + C^2S^4 + 2\ NH^3 = C^{20}H^{16}N^2S^4 + 6\ HO.$$

Acétone. Carbothiacéton.

combinaison platinique renferme $C^{20}H^{16}N^2S^4$, PtS^2, $Pt\,Cl^2$. précipité mercurique de Hlasiwetz n'est que du chloromer- de sulfure de mercure, souillé d'un peu de carbothiacétonine.

ide acétonique, $C^{16}H^{16}O^{12} = C^{16}H^{14}O^{10}$, 2 HO. — Cet acide se ıit lorsqu'on traite l'acétone par l'acide cyanhydrique et l'a- hlorhydrique, comme dans la préparation de l'acide formo- ïlique par l'hydrure de benzoïle. (Il ne se produit pas, dans réaction, de base analogue à l'alanine.)

cide acétonique cristallise en prismes doués d'une saveur et réaction fort acides. Il se dissout aisément dans l'eau, l'al- et l'éther. Il fond à une douce chaleur et cristallise par le re- ssement.

ıdu avec un excès d'hydrate de potasse, il dégage de l'acétone. fé avec de l'acide sulfurique concentré, il se décompose en eant beaucoup de gaz.

lonne avec les bases des sels cristallisés.

sel de baryte, $C^{16}H^{14}Ba^2O^{12}$, ne cristallise que d'une solution oncentrée en petits prismes blancs, très-solubles dans l'eau cool, insolubles dans l'éther.

sel de zinc, $C^{16}H^{14}Zn^2O^{12} + 4$ aq., ressemble entièrement au de zinc, mais il n'est que fort peu soluble dans l'eau, même ante; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. L'eau de cris- tion qu'il renferme, se dégage un peu au-dessus de 100°.

sel d'argent ne peut pas s'obtenir par le mélange du nitrate ent avec de l'acide acétonique saturé par un alcali ; il se forme es circonstances un précipité d'argent réduit.

itaedeler le considère comme monobasique, et le représente par la moitié de la que nous avons admise.

L'acide acétonique représente de l'acide lactique dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par leur équivalent de méthyle :

Acide lactique. . . . . $C^{12}H^{12}O^{12}$.
Acide acétonique. . . . $C^{12}H^{10}(C^2H^3)^2O^{12}$.

Page 726.

§ 481. *Acétates d'alumine*[1]. — M. Walter Crum a analysé trois sous-acétates d'alumine dont les caractères sont différents, mais qui ne diffèrent que par leur eau de cristallisation.

α. *Sous-sel insoluble*, $2\,C^4H^3alO^4$, alO, HO + 4 aq. = $2\,C^4H^3O^3$, AlO^3 + 5 aq. Lorsqu'on mêle à froid une solution concentrée de sulfate d'alumine avec une solution concentrée d'acétate de plomb, la liqueur filtrée, débarrassée de quelques traces d'acide sulfurique et abandonnée à elle-même à une température de 15 à 20°, laisse déposer, au bout de quatre ou cinq jours, une croûte blanche de l'aspect de la porcelaine et qui présente la composition indiquée.

β. *Sous-sel insoluble*, $2\,C^4H^3alO^4$, alO, HO + aq. = $2\,C^4H^3O^3$, AlO^3 + 2 aq. Lorsqu'on chauffe la solution d'acétate d'alumine précédemment préparée, il se précipite une poudre dense en quantité d'autant plus grande que la température est plus élevée. Cette poudre présente une apparence brillante et cristalline; elle est très-peu soluble dans l'eau froide, dans l'eau chaude et même dans l'acide acétique.

γ. *Sous-sel soluble*, $2\,C^4H^3alO^4$, alO,HO + 3 aq. = $2\,C^4H^3O^3$, AlO^3 + 4 aq. Bien qu'une dissolution concentrée d'acétate d'alumine ait une grande tendance à déposer un sel insoluble, on peut cependant, en l'évaporant avec précaution à 38°, dans des vases très-plats, la réduire en une masse sèche soluble dans l'eau. Le sel qu'on obtient ainsi se présente en paillettes qui offrent l'aspect de la gomme après avoir été humectées, et qui se dissolvent entièrement dans l'eau.

L'action prolongée de la chaleur sur ce sous-sel soluble détermine peu à peu la séparation de ses éléments, sans qu'il se précipite de l'alumine; cette base devient alors soluble dans l'eau. La solution d'alumine qu'on obtient ainsi n'a aucune saveur; par la concentration, elle prend une consistance gommeuse.

[1] Walter Crum, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXIX, 156.

sous-acétate d'alumine insoluble devient peu à peu soluble
digestion avec une grande quantité d'eau.

Page 748.

96. *Acétate d'octyle* [1], $C^{20}H^{20}O^4 = C^4H^3(C^{16}H^{17})O^4$. — On peut
nir aisément au moyen de l'hydrate d'octyle avec l'acide acé-
et un courant d'acide chlorhydrique, ou, ce qui vaut en-
nieux, avec l'acétate de soude et l'acide sulfurique. C'est un
e d'une odeur très-agréable, insoluble dans l'eau et bouillant
90°.

étate de phényle [2], $C^{16}H^8O^4 = C^4H^3(C^{12}H^5)O^4$. — Une solution
ique de phosphate de phényle décompose l'acétate de potasse
ébullition. Quand tout l'alcool s'est évaporé, la température
élange s'élève rapidement, et il distille une substance huileuse
orante qui présente la composition de l'acétate de phényle.
corps se produit aussi par la réaction du chlorure d'acétyle
l'hydrate de phényle.

est plus pesant que l'eau et légèrement soluble dans ce li-
. Il bout à 190°. Il est décomposé par la potasse bouillante
de acétique et en hydrate de phényle.

Page 769.

15. *Glycérides.* — En exposant les nouvelles recherches de
rthelot sur ces substances, j'ai exprimé mes doutes sur l'exac-
des formules attribuées par ce chimiste à quelques-uns de ses
osés. M. Berthelot s'est lui-même chargé de justifier ces doutes,
angeant, dans le mémoire [3] qu'il vient de faire paraître, plu-
d'entre les formules qu'il avait d'abord adoptées. Il y en au-
ependant encore quelques-unes à modifier [4], et je suis per-
qu'en opérant sur des corps mieux purifiés on obtiendrait à
yse des résultats conformes à mes vues.

oi qu'il en soit, les expériences très-remarquables de M. Ber-

[1] ES, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 937.
[2] RUGHAM (1854), *Proceed. of. the Roy. Society*, VII, 19. — CAHOURS, *Compt. de l'Acad.*, XXXIX, 257.
[3] RTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XLI, 216.
[4] s formules des glycérides suivants : dibutyrine, divalérine, dipalmitine, distéa-dioléine, dont M. Berthelot lui-même ne garantit pas la pureté. (Voy. la note dans son mémoire.)

thelot démontrent qu'à la manière de l'alcool, la glycérine peut se combiner directement avec les acides monobasiques, de manière à donner des composés semblables aux éthers, et renfermant les éléments de 1 at. de glycérine plus 1, 2 ou 3 at. d'acide monobasique moins de l'eau[1] :

Page 771.

§ 516e. *Chlorhydrines.* — Suivant M. Berthelot, il en existe trois :

Monochlorhydrine. . $C^6H^7ClO^4 = HCl + C^6H^8O^6 - 2\,HO$.

Dichlorhydrine. . . . $C^6H^6Cl^2O^2 = 2\,HCl + C^6H^8O^6 - 4\,HO$.

Épichlorhydrine. . . $C^6H^5ClO^2 = HCl + C^6H^8O^6 - 4\,HO$.

α. La *monochlorhydrine* a déjà été décrite. Refroidie à — 35°, elle conserve toute sa fluidité.

β. La *dichlorhydrine* s'obtient en dissolvant la glycérine dans 12 à 15 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, et maintenant à 100° cette dissolution pendant 8 heures. Cela fait, on sature par le carbonate de potasse, on agite avec de l'éther, et l'on évapore celui-ci d'abord au bain-marie, puis dans le vide.

[1] La glycérine dérive de deux molécules d'eau, à la manière des acides bibasiques, ce qui explique pourquoi elle peut, avec les acides monobasiques, donner jusqu'à trois combinaisons, tandis que l'alcool n'en donne jamais qu'une. On a, en effet :

Glycérine.	$C^6H^5O^2.O$ } HO }	HO } HO }
Chlorhydrine.	$C^6H^5O^2.O$ } HO }	H } Cl }
Dichlorhydrine.	$C^6H^5O^2$ } Cl }	H } Cl }
Épichlorhydrine.	$C^6H^5O^2$ } Cl }	
Acétine.	$C^6H^5O^2.O$ } HO }	$C^4H^3O^2.O$ } HO }
Diacétine.	$C^6H^5O^2.O$ } HO }	$C^4H^3O^2.O$ } $C^4H^3O^2.O$ }
Triacétine.	$C^6H^5O^2O.$ } $C^4H^3O^2.O.$ }	$C^4H^3O^2.O$ } $C^4H^3O^2.O$ }
Benzochlorhydrine. . . .	$C^6H^5O^2$ } Cl }	$C^{14}H^5O^2.O$ } HO }

On pourrait donner au groupement $C^6H^5O^2$ le nom de *glycéryle*. L'épichlorhydrine représenterait le chlorure de glycéryle, dérivant d'une molécule d'acide chlorhydrique. Il existe probablement aussi des glycérides dérivant d'une molécule d'eau, comme les éthers ; l'acétate de glycéryle, par exemple, serait :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5O^2.O \\ C^4H^3O^2.O \end{matrix}\right\}$$

lle se forme également, mais en petite quantité, dans la prépa-
on de la monochlorhydrine; elle se trouve alors dans les pre-
rs produits distillés.

'est une huile neutre, d'une odeur éthérée très-prononcée; elle
nêle à l'éther, et ne forme pas avec l'eau d'émulsion stable.
lensité est égale à 1,37. Son point d'ébullition est fixe à 178°.
roidie à — 35°, elle conserve toute sa fluidité. Elle brûle
: une flamme blanche, bordée de vert, en dégageant de l'acide
rhydrique.

lle renferme :

	Berthelot.		Calcul:
Carbone. . .	27,5	27,7	27,9
Hydrogène. .	5,3	4,6	4,7
Chlore. . . .	53,7	»	54,6
Oxygène. . .	»	»	12,8
			100,0

raitée par la potasse, elle dépose même à froid des cristaux de
rure de potassium.

L'*épichlorhydrine* se prépare de la manière suivante : on
plit de gaz chlorhydrique plusieurs ballons de trois litres;
; chacun de ces ballons on introduit 1 gramme environ de di-
rhydrine; on ferme à la lampe le col des ballons, préalable-
t effilé, et on les maintient à 100° pendant 72 heures; ensuite
neutralise l'acide par la potasse, et l'on distille. L'épichlorhy-
e distille avec les premières portions.

n peut aussi dissoudre la dichlorhydrine dans 15 à 20 fois son
ls d'acide chlorhydrique fumant, maintenir la dissolution à
° pendant 15 heures, neutraliser par la chaux et distiller.

'épichlorhydrine est une huile limpide, plus pesante que l'eau,
ne odeur éthérée semblable à celle du chlorure d'éthyle, mais
s persistante, d'une densité comprise entre 1,2 et 1,3. Elle dis-
: entre 120 et 130°.

lle renferme :

	Berthelot.			Calcul.
Carbone. . .	35,8	36,7	38,1	38,9
Hydrogène. .	6,1	6,3	5,4	5,4
Chlore. . . .	38,9	»	»	38,3
Oxygène. . .	»	»	»	17,4
				100,0

Traitée successivement par la potasse, par l'acide chlorhydrique, et par l'alcool absolu, l'épichlorhydrine donne une matière sirupeuse qui paraît être de la glycérine.

Page 773.

§ 519. *Acétines*. — M. Berthelot admet l'existence de trois acétines :

Monacétine. . . $C^{10}H^{10}O^{8} = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO$,

Diacétine. . . . $C^{14}H^{12}O^{10} = 2\,C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO$,

Triacétine. . . . $C^{18}H^{14}O^{12} = 3\,C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$.

Ac. acétique. Glycérine.

α. La *monacétine* s'obtient en chauffant à 100 degrés, pendant quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable. Quelques traces d'acétine se produisent également à la température ordinaire par un contact de trois mois.

La monacétine a une densité égale à 1,20. Elle forme, avec un demi-volume d'eau, un mélange limpide qui se trouble par l'addition de deux nouveaux volumes d'eau, sans que la monacétine se sépare; malgré l'addition d'une grande quantité d'eau l'émulsion demeure opaline.

Elle se mêle avec l'éther.

Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique elle fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

β. La *diacétine* a été décrite sous le nom d'*acétidine*. La nouvelle formule que M. Berthelot lui assigne exige : carbone, 47,8; hydrogène, 6,8. Ces nombres sont assez rapprochés des résultats analytiques que nous avons mentionnés.

La diacétine se produit dans les circonstances les plus variées. On l'obtient en chauffant l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine à 200° pendant trois heures; en chauffant l'acide acétique cristallisable avec la glycérine à 275°; en chauffant à 200 une partie de glycérine avec 4 à 5 parties d'acide acétique.

Refroidie à — 40°, elle prend une consistance semblable à celle de l'huile d'olives sur le point de se figer. Elle se mêle avec l'éther et se dissout dans la benzine. Elle forme avec un volume d'eau un mélange limpide; mais celui-ci se trouble par l'addition d'une plus forte quantité d'eau. Elle s'acidifie légèrement par le contact prolongé à l'air.

Saponifiée par la baryte, elle a donné 66,4 p. c. d'acide acé-

me et 52,4 p. c. de glycérine. (Suivant le calcul, il faudrait 68,2 c. d'acide acétique et 52,3 p. c. de glycérine.)

γ. La *triacétine* s'obtient en chauffant la diacétine à 250°, pen-nt quatre heures, avec quinze à vingt fois son poids d'acide acé-que cristallisable.

C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et légè-ment amère, volatil sans résidu, insoluble dans l'eau, et ne se lant pas à ce liquide, fort soluble dans l'alcool dilué. Sa densité égale à 1,174 à 8°.

Il renferme :

	Berthelot.		Calcul.
Carbone. . .	50,2	49,6	49,6
Hydrogène. .	6,6	7,0	6,4
Oxygène. . .	»	»	44,0
			100,0

Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine change en éther acétique et en glycérine.

Saponifiée par la baryte, elle a donné 80,6 p. c. d'acide acétique 43,1 p. c. de glycérine (calcul, 82,6 p. c. d'acide acétique et ,2 p. c. de glycérine).

§ 519ᵃ. L'*acétochlorhydrine* paraît renfermer les éléments de l'a-e acétique, de l'acide chlorhydrique et de la glycérine, moins de au :

Acétochlorhyd. $C^{10}H^{9}ClO^{6} = C^{4}H^{4}O^{4} + HCl + C^{6}H^{8}O^{6} - 4HO$.

On obtient cette substance en saturant d'acide chlorhydrique eux le mélange d'acide acétique et de glycérine maintenu à 100° dant plusieurs heures. Après un repos de quelques jours ou me de quelques semaines, on sature par du carbonate de soude. L'acétochlorhydrine se sépare alors à l'état d'une huile neutre, ez fluide, presque insoluble dans l'eau, d'une odeur très-pro-ncée, rappelant celle de l'éther acétique. Elle reste liquide à 40°, mais elle se solidifie à — 78° en une masse transparente. Elle n'a été obtenue qu'à l'état de mélange avec de la dichlor-lrine, à en juger par les nombres suivants :

	Berthelot.	Calcul.
Carbone. . . .	31,9	39,4
Hydrogène. . .	5,2	5,9
Chlore.	40,0	23,3
Oxygène. . . .	»	31,4
		100,0

Elle bout entre 180° et 210°; par des distillations fractionnées on en isole une substance qui paraît être de la dichlorhydrine (bouillant vers 180°); le reste bout entre 190 et 230°, sans présenter de point fixe.

Diéthyline, $C^{14}H^{16}O^{6}$. — Cette substance renferme les éléments de 1 at. de glycérine, plus 2 atomes d'alcool, moins 4 atomes d'eau :

$$C^{14}H^{16}O^{6} = C^{6}H^{8}O^{6} + 2\,C^{4}H^{6}O^{2} - 4\,HO.$$

Elle se prépare en chauffant à 100°, pendant 80 heures, de la glycérine, du bromure d'éthyle et de la potasse en excès. Dans le tube se trouvent, après la réaction, deux couches liquides. La couche inférieure renferme de la glycérine et du bromure de potassium en partie cristallisé; la couche supérieure est un mélange de bromure d'éthyle non décomposé et de diéthyline. Si l'on distille cette couche, le bromure d'éthyle passe à 40°, et la température s'élève presque aussitôt à 191°, point auquel elle reste stationnaire.

On obtient ainsi une huile limpide et incolore, assez mobile, douée d'une légère odeur éthérée, un peu poivrée, d'une densité égale à 0,92. Refroidie à — 40°, cette huile ne se solidifie pas. Elle est peu soluble ou insoluble dans l'eau. Elle bout à 191°.

Elle renferme :

	Berthelot.			Calcul.
Carbone. . .	55,6	55,9	56,4	56,7
Hydrogène. . .	10,8	10,7	10,8	10,8
Oxygène. . . .	»	»	»	32,5
				100,0

Chauffée avec de la chaux caustique, la diéthyline dégage de l'acroléine. Distillée avec un mélange d'acide sulfurique et d'acide butyrique, elle produit du butyrate d'éthyle.

Page 776.

§ 521. *Butyrines*. — M. Berthelot en admet trois :

Monobutyrine. $C^{14}H^{14}O^{8} = C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{6} - 2\,HO$,

Dibutyrine[1]. . $C^{22}H^{20}O^{10} = 2\,C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{6} - 4\,HO$,

Tributyrine. . $C^{30}H^{26}O^{12} = 3\,C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{6} - 6\,HO$.

[1] M. Berthelot admet pour la dibutyrine les rapports $C^{22}H^{22}O^{12} = 2\,C^{8}H^{8}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{6} - 2\,HO$.

ns ce nombre est également comprise la *butyridine,* que l'au-
ıvait d'abord considérée comme différente de la dibutyrine,
qui, d'après les résultats de la saponification, se trouve être
me corps.

La *monobutyrine* s'obtient en abandonnant à la température
aire, pendant trois mois, soit au soleil, soit à la lumière dif-
un mélange de glycérine et d'acide butyrique. Elle ne se
e ainsi qu'en faible proportion. On peut aussi chauffer à
pendant trois heures, de l'acide butyrique, en présence d'un
de glycérine; la température indiquée ne doit pas être dé-
e.

froidie à — 40°, elle reste liquide et presque aussi fluide qu'à
mpérature ordinaire. Une petite quantité d'eau se dissout
la monobutyrine; si l'on verse plus d'eau dans le mélange, il
oduit une émulsion opaque et homogène.

aitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle se change à
en éther butyrique et en glycérine.

La *dibutyrine,* étant refroidie à — 40°, demeure liquide, mais
idité diminue. Soumise à l'action de la chaleur, elle se vola-
vers 320° sans altération sensible, pourvu qu'on ne pousse
distillation jusqu'au bout; sinon, elle commence à s'acidifier
ournir de l'acroléine.

ıitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la dibuty-
e dédouble en quelques heures en éther butyrique et en
rine. L'ammoniaque aqueuse la transforme peu à peu en cris-
de butyramide.

ıprès la formule que nous avons adoptée pour la dibutyrine,
rps renfermerait: carbone, 56,9; hydrogène, 8,6. M. Ber-
t semble donc avoir analysé un corps incomplétement purifié
. p. 777, ses analyses de la dibutyrine et de la butyrine.)

La *tributyrine* s'obtient en chauffant à 240°, pendant quatre
s, la dibutyrine avec 10 à 15 fois son poids d'acide butyrique.
est un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue aux au-
butyrines, d'un goût piquant, puis amer. Il est fort soluble
l'alcool et l'éther, mais insoluble dans l'eau. Sa densité est
à 1,056 à 8°. Traité à froid par l'alcool et l'acide chlorhy-
e, il fournit de l'éther butyrique et de la glycérine.

Il a donné à l'analyse :

	Berthelot.	Calcul.
Carbone. . . .	59,8	59,6
Hydrogène. . .	9,1	8,6
Oxygène. . . .	»	31,8
		100,0

La *butyrochlorhydrine*, préparée par l'acide butyrique, l'acide chlorhydrique et la glycérine, par le même procédé que l'acéto-chlorhydrine, est une huile neutre, fluide, d'une odeur éthérée assez prononcée; mais M. Berthelot ne l'a pas obtenue à l'état de pureté.

Le même chimiste a remarqué, dans certaines circonstances, la formation d'une combinaison acide qui lui paraissait également formée d'acide butyrique et de glycérine; mais l'existence d'une semblable combinaison n'a pas pu être démontrée d'une manière certaine.

Valérines. — M. Berthelot en admet trois :

Monovalérine. . $C^{16}H^{16}O^{8} = C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO$,

Divalérine[1]. . . $C^{26}H^{24}O^{10} = 2\,C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO$,

Trivalérine. . . $C^{36}H^{32}O^{12} = \underset{\text{Ac. valériq.}}{3\,C^{10}H^{10}O^{4}} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^{6}H^{8}O^{6}} - 6\,HO$.

α. La *monovalérine* s'obtient en chauffant à 200°, pendant trois heures, l'acide valérique hydraté avec un excès de glycérine. Elle dissout l'eau en petite quantité; mais elle se sépare par l'addition de plus fortes quantités d'eau.

Traitée à froid par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se décompose à froid en quelques heures, en produisant de l'éther valérique et de la glycérine.

β. La *divalérine* se prépare en chauffant à 275° un mélange de glycérine et d'acide valérique étendu d'un peu d'eau.

Refroidie à — 40°, elle se fige, tout en demeurant transparente et demi-molle. L'ammoniaque la change lentement en valéramide.

D'après la formule que nous lui avons assignée, la divalérine doit renfermer : carbone, 60,0; hydrogène, 9,2. M. Berthelot ne semble donc pas avoir analysé un corps pur.

γ. La *trivalérine* s'obtient en chauffant à 220°, pendant huit heures, la divalérine avec 8 à 10 fois son poids d'acide valérique.

C'est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et

[1] M. Berthelot la représente par les rapports $C^{26}H^{24}O^{10} = 2\,C^{10}H^{10}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO$.

désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Il a donné à l'analyse :

	Berthelot.	Calcul.
Carbone. . .	61,6	62,8
Hydrogène. .	9,0	9,3
Oxygène. . .	»	27,9
		100,0

Exposées au contact de l'air, les valérines s'acidifient sensiblement à la longue, en prenant l'odeur de l'acide valérique.

La *valérochlorhydrine* est une substance huileuse et neutre, semblable à l'acétochlorhydrine; mais elle n'a pas été non plus obtenue à l'état de pureté.

Benzoïcines. — Il en existe deux, suivant M. Berthelot :

Monobenzoïcine. $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2\,HO$,

Tribenzoïcine. . $C^{48}H^{30}O^{12} = 3\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6\,HO$.

α. La *monobenzoïcine*, étant refroidie à — 40°, forme une masse transparente, presque solide, résineuse et susceptible de s'étirer en longs fils.

Soumise à l'action de la chaleur, elle commence à bouillir à 320° en se décomposant, et fournit de l'acroléine et de l'acide benzoïque en abondance. Il se développe en même temps une odeur agréable, analogue à celle qui se produit dans la distillation de l'huile de ricin.

A chaud, la potasse la transforme en benzoate; l'ammoniaque la convertit en benzamide.

Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle se change en glycérine et en éther benzoïque.

β. La *tribenzoïcine* s'obtient en chauffant la monobenzoïcine à 250°, pendant quatre heures, avec 10 à 15 fois son poids d'acide benzoïque. Elle forme de belles aiguilles incolores, fort volumineuses, neutres, grasses au toucher et assez fusibles. Elle renferme :

	Berthelot.	Calcul.
Carbone. . . .	71,9	71,3
Hydrogène. . .	5,4	5,0
Oxygène. . . .	»	23,7
		100,0

La *benzochlorhydrine* renferme les éléments de l'acide benzoïque, de l'acide chlorhydrique et de la glycérine, moins de l'eau :

$$C^{20}H^{11}ClO^{6} = C^{14}H^{6}O^{4} + HCl + C^{6}H^{8}O^{6} - 4\,HO.$$

Elle s'obtient par le même procédé que l'acétochlorhydrine. Elle

constitue une huile neutre qui se solidifie à — 40°, en reprenant sa fluidité dès que la température s'élève. Elle a donné à l'analyse :

	Berthelot.		Calcul.
Carbone. . .	56,0	56,8	56,1
Hydrogène. .	5,2	5,6	5,1
Chlore. . . .	17,0	»	16,6
Oxygène. . .	»	»	22,2
			100,0

Traitée par la potasse, la benzochlorhydrine reproduit de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque. Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle forme du benzoate d'éthyle et de la glycérine.

Tome II.

Page 33.

§ 595. *Tartrates d'antimoine.* — Les cristaux[1] du *sel suracide* appartiennent au système rhombique. Combinaison observée, $\infty \dot{P}$. $\infty \ddot{P} \frac{5}{2}$. $\infty \dot{P} \infty$. $3 \ddot{P} \infty$. $\dot{P} \infty$. Valeur des axes, a : c :: 0,9308 : 0,429. Angles mesurés, $\infty \ddot{P} \frac{5}{2} : \infty \ddot{P} \frac{5}{2} = 133° 30'$; $\infty \ddot{P} \frac{5}{2} : \infty \dot{P} \infty = 113° 15'$; $\infty P : \infty \dot{P} \infty = 137°$; $\infty \dot{P} \infty : 3 \dot{P} \infty = 90°$; $3 \dot{P} \infty : 3 \ddot{P} \infty = 76°$ environ; $\dot{P} \infty : \infty \dot{P} \infty = 115°$ environ; $3 \dot{P} \infty : \dot{P} \infty = 125°$ environ.

Page 71.

§ 625[a]. *Amides pyrotartriques.* — Nous avons décrit la *pyrotartrimide* dans les additions, t. II, p. 948.

Depuis la rédaction de cet article, M. Arppe[2] a publié un travail sur les phényl-amides pyrotartriques, savoir :

Phényl-pyrotartrimide.	$C^{10}H^{6}(C^{12}H^{5})NO^{4}$	$= C^{22}H^{11}NO^{4}$.
Nitrophényl-pyrotartrimide.	$C^{10}H^{6}(C^{12}H^{4}NO^{4})NO^{4}$	$= C^{22}H^{10}N^{2}O^{8}$.
Acide phényl-pyrotartramique.	$C^{10}H^{8}(C^{12}H^{5})NO^{6}$	$= C^{22}H^{13}NO^{6}$.
Acide nitrophényl-pyrotartramique.	$C^{10}H^{8}(C^{12}H^{4}NO^{4})NO^{6}$	$= C^{22}H^{12}N^{2}O^{8}$.

[1] F. de la Provostaye, *Ann. de Chim. et de Phys.*, XX, 302.
[2] Arppe (1851), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 138.

Phényl-pyrotartrimide, ou pyrotartranile, $C^{10}H^{6}(C^{12}H^{5})NO^{4}$. — rsqu'on fait fondre ensemble de l'aniline et de l'acide pyrotarque cristallisé et qu'on maintient le mélange, pendant dix mites environ, à une température supérieure de quelques degrés la température de l'eau bouillante, on obtient une masse brune, aisse et visqueuse qui se solidifie peu à peu par l'agitation. Ce oduit se compose en grande partie de phényl-pyrotartrimide. n le dissout dans l'eau bouillante, et l'on traite la solution par le arbon animal. La liqueur dépose alors, par le refroidissement, n précipité pulvérulent, cristallin, et composé d'aiguilles microspiques.

Ce corps, sans odeur ni saveur, fond à 98°; dans l'eau bouillnte il se transforme en une huile qui se concrète par le refroissement en une masse cristalline et grasse au toucher. Il est stil sans décomposition, et se sublime assez rapidement à 140°; is on peut le chauffer jusqu'à 300° environ avant qu'il entre en ullition, et alors il se décompose en partie.

Il est peu soluble dans l'eau même bouillante; l'alcool et l'éther dissolvent aisément.

Les alcalis aqueux le dissolvent promptement, et le convertisnt à chaud en acide phényl-pyrotartramique. Les alcalis solides dédoublent en aniline et en acide pyrotartrique.

L'acide nitrique le transforme en nitrophényl-pyrotartrimide.

Nitrophényl-pyrotartrimide, ou pyrotartronitranile, $C^{10}H^{6}$ $^{12}H^{4}NO^{4})$ NO^{4}. — On obtient aisément cette amide en dissolnt la phényl-pyrotartrimide dans de l'acide nitrique fort connntré. L'eau ajoutée à la solution en sépare une huile qui se conète peu à peu. On fait cristalliser ce produit dans l'alcool bouilnt.

La nitrophényl-pyrotartrimide s'obtient ainsi sous la forme de lones aiguilles groupées en sphères, fusibles à 155°, et volatiles sans composition si on les chauffe avec précaution. Elle est presque soluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Traitée par l'ammoniaque bouillante, elle se convertit en acide trophényl-pyrotartramique. Les alcalis fixes déterminent la me métamorphose, et donnent même très-facilement de la nitraine β.

Acide phényl-pyrotartramique ou pyrotartranilique, $C^{10}H^{8}(C^{12}H^{5})$ N^{4}. — Cet acide se produit par la réaction de l'aniline et de l'a-

cide pyrotartrique anhydre, ainsi que par la métamorphose de la phényl-pyrotartrimide sous l'influence des alcalis aqueux.

Lorsqu'on verse goutte à goutte de l'aniline dans de l'acide pyrotartrique anhydre, la masse s'échauffe considérablement et devient peu à peu cristalline. On fait redissoudre ce produit dans 20 à 24 parties d'eau, ou, ce qui vaut mieux, dans l'alcool aqueux et bouillant. La liqueur dépose, par le refroidissement, des aiguilles brillantes, très-volumineuses, qu'on reconnaît au microscope pour des prismes rectangulaires à faces terminales droites.

L'acide phényl-pyrotartramique est assez peu soluble dans l'eau, plus soluble cependant que la phényl-pyrotartrimide. L'alcool et l'éther le dissolvent aisément. On peut le chauffer à 140° sans qu'il perde de poids, mais à 147° il fond, dégage de l'eau, et se convertit en phényl-pyrotartrimide.

Il est décomposé par un excès de potasse bouillante. Il ne présente pas de coloration avec le chlorure de chaux.

Il rougit le tournesol, et déplace l'acide carbonique des carbonates; mais il est déplacé de ses propres sels par l'acide acétique.

Les *phényl-pyrotartramates* à base d'alcali ou de terre alcaline sont fort solubles dans l'eau.

Le *sel d'ammoniaque* se dessèche en une masse radiée, perd aisément son ammoniaque et se décompose par l'eau à chaud. A froid, il est fort soluble dans l'eau. On l'obtient en faisant bouillir la phényl-pyrotartrimide avec de l'ammoniaque.

Sa solution ne précipite ni le chlorure de baryum ou de calcium, ni l'eau de chaux ou de baryte. Elle ne trouble le sulfate de zinc qu'au bout de quelque temps. Elle précipite le sulfate de cuivre en vert-bleuâtre, le bichlorure de mercure en blanc, le perchlorure de fer en rouge-jaunâtre.

Le *sel de potasse* ressemble au sel d'ammoniaque, et se dissout fort aisément dans l'eau.

Le *sel de soude* se dessèche en une masse confusément cristallisée.

Le *sel de baryte* se prend en grains cristallins par un séjour prolongé dans l'étuve.

Le *sel de chaux* forme des aiguilles soyeuses et mates.

Le *sel de plomb*, $C^{10}H^{7}Pb(C^{12}H^{5})NO^{6}$, forme un précipité blanc, devenant gluant par l'ébullition. Abandonné à lui-même, il devient grenu et cristallin, et ne fond alors qu'à une température su-

érieure. Il est soluble dans l'acétate de plomb et dans l'eau bouillante.

Le *sel d'argent* constitue un corps blanc et pulvérulent, dont la solution dépose, par l'évaporation, de petits cristaux arrondis de même composition.

Acide nitrophényl-pyrotartramique ou pyrotartronitranilique, $C^{20}H^{8}(C^{12}H^{4}NO^{4})NO^{6}$. — Lorsqu'on introduit de la nitrophényl-pyrotartrimide dans une solution un peu diluée et bouillante de carbonate de soude, on obtient une solution jaune qui dépose, par le refroidissement, des cristaux jaunes de nitraniline β, tandis que la liqueur retient du nitrophényl-pyrotartramate de soude; on en précipite l'acide par l'acide nitrique. On obtient ainsi des flocons brunâtres qu'on purifie par une nouvelle cristallisation.

L'acide nitrophényl-pyrotartramique est fort peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'alcool et l'éther. Une solution saturée le dépose sous la forme de petits rhombes microscopiques de 120°. Il fond un peu au-dessus de 150°.

Il constitue un acide si faible, qu'il déplace à peine l'acide carbonique de ses sels.

Les *nitrophényl-pyrotartramates* sont en partie fort instables, en partie incristallisables.

Le *sel d'ammoniaque* devient sirupeux par la dessiccation.

Le *sel de potasse* peut à peine s'obtenir sous forme solide; car la solution de l'acide dans la potasse se décompose aisément et prend alors une teinte jaune intense.

Le *sel d'argent* se précipite à l'état de flocons blancs, contenant 30,13 p. c. d'argent (calcul, 30,1 p. c.).

Page 73.

§ 626. *Acide pyruvique.* — Suivant M. Voelckel[1], l'acide pyruvique constitue un liquide entièrement volatil, d'une densité de 1,288 à 18°. Il a une odeur qui, sans être forte, ressemble à celle de l'acide acétique. Il bout à 165°, en se décomposant très-légèrement.

[1] VOELCKEL, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXIX, 57.

Il a donné à l'analyse :

	Voelckel.			$C^6H^4O^6$.
Carbone. . . .	40,85	40,74	40,77	40,90
Hydrogène. . .	4,78	4,71	4,67	4,54
Oxygène. . . .	»	»	»	54,56
				100,00

Le *sel de plomb* séché à 100° a donné :

	Voelckel.			$C^6H^3PbO^6$.
Carbone. . . .	18,60	18,89	18,67	18,89
Hydrogène. . .	1,69	1,64	1,79	1,57
Ox. de plomb.	58,67	58,60	»	58,55

L'acide pyruvique se modifie dans ses propriétés lorsqu'on sépare d'un sel. Il est alors sirupeux, jaunâtre, et présente caractères qui lui sont attribués par Berzélius. Chauffé à 200 dégage de l'acide carbonique, tandis qu'il distille de l'acide py tartrique, et que le résidu brunit de plus en plus.

Page 110.

§ 654. *Acide aconitique.* — Il a été aussi trouvé[1] dans les pa herbacées du pied-d'alouette des champs (*Delphinium consolida*,

Page 165.

§ 700. Le *mellate de furfurine*[2] se dépose au bout de que temps sous la forme de mamelons, par la saturation de l'acide lique avec la furfurine; par une nouvelle cristallisation, le sel s tient en beaux prismes monocliniques. Il perd 5,7 p. c. d'eau e 100 et 125°; il commence déjà à jaunir à 130°.

Page 235.

§ 765. L'*iséthionate d'ammoniaque* fond à 120° sans perdi l'ammoniaque. Chauffé à 230°, il perd de l'eau et se convert taurine (Strecker).

[1] Wicke, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 98.
[2] Karmrodt, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXI, 171.

Page 274.

§ 786. *Oxyde d'éthyle*[1]. — On peut l'obtenir en chauffant, en se clos à 100°, pendant huit à dix heures, du bromure d'éthyle ec une solution alcoolique de potasse.

M. Berthelot a réalisé la production de plusieurs éthers composés ı chauffant avec l'oxyde d'éthyle plusieurs acides (benzoïque, bu- rique, palmitique), vers 360 à 400°, dans des tubes clos et extrême- ent résistants.

Page 343.

§ 343. *Nitrite d'éthyle*. — Il est dit par erreur que ce corps se ɔduit par la brucine et l'acide nitrique ; M. Strecker trouve que ı deux substances donnent du nitrite de méthyle.

Traité par du bisulfite d'ammoniaque, le nitrite d'éthyle dégage l'azote, et l'on obtient de l'acide éthyl-sulfurique et de l'acide furique.

Page 379.

§ 859. *Bismuthure d'éthyle*[2]. — D'après les expériences de Dunhaupt, il est extrêmement difficile d'obtenir des combinai- ıs définies avec le bismuthure d'éthyle, comme avec son cor- ɔondant, l'antimoniure d'éthyle (ou stibéthyle), mais il existe : série de combinaisons renfermant d'autres proportions de bis- th et d'éthyle, et qu'on peut préparer plus aisément.

Nous distinguerons donc les combinaisons de bismuthtriéthyle, respondant au composé déjà décrit, et les combinaisons de bis- théthyle, dont nous tracerons l'histoire plus bas :

Combinaisons de bismuthtriéthyle.

ismuthtriéthyle (équivalent de H^2). . . $C^{12}H^{15}Bi = (C^4H^5)^3Bi$.

Combinaisons de bismuthéthyle.

Iodure de bismuthéthyle. . . C^4H^5Bi, I^2.
Nitrate de bismuthéthyle. . . $C^4H^5Bi, O^2, 2\,NO^5$.

[1] BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XLI, 432. *Journ. de Pharm.*, [3] 'I, 25.
[2] DUNHAUPT, *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 399.

§ 860. *Combinaisons de bismuthtriéthyle.* — Le *bismuthtriéthyle* (bisméthyle) est un corps fort instable. On peut le distiller avec de l'éther, mais la liqueur éthérée dépose peu à peu de l'hydrate de bismuth. On obtient le même dépôt en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution du bismuthtriéthyle dans l'alcool ou l'éther.

Lorsqu'on abandonne, dans un flacon, le bismuthtriéthyle recouvert d'un peu d'eau, il s'oxyde rapidement en exhalant une fumée blanche; au bout de quelque temps on trouve alors un précipité d'hydrate de bismuth, en même temps qu'une forte odeur d'alcool est devenue sensible. L'eau baignant le précipité est fort amère; si l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient un dépôt jaune de sulfobismuthate de bismuthtriéthyle (combinaison de sulfure de bismuth et de sulfure de bismuthtriéthyle).

Une solution alcoolique de bismuthtriéthyle donne par le nitrate d'argent un précipité d'argent métallique; la liqueur filtrée renferme sans doute du nitrate de bismuthtriéthyle; mais, si on l'évapore, même à une douce chaleur, on obtient un précipité de sous-nitrate de bismuth.

L'acide nitrique très-étendu d'eau dissout peu à peu le bismuthtriéthyle avec un faible dégagement de bioxyde d'azote; au bout de quelque temps, la liqueur se remplit de petites aiguilles; celles-ci se décomposent promptement pendant la dessiccation.

Lorsqu'on fait bouillir une solution alcoolique de bismuthtriéthyle avec de la fleur de soufre, on sent l'odeur désagréable du sulfure d'éthyle, et il se dépose un précipité noir de sulfure de bismuth. Si l'on sature d'hydrogène sulfuré une solution de bismuthtriéthyle dans l'éther, et qu'on abandonne la liqueur dans un flacon bouché, elle laisse déposer, en quelques semaines, des cristaux brillants de sulfure de bismuth.

Une solution alcoolique de bismuthtriéthyle étant mélangée avec une solution alcoolique de brome jusqu'à décoloration de cette dernière, il se dépose peu à peu un précipité blanc de sous-bromure de bismuth; la liqueur filtrée donne, par l'hydrogène sulfuré, un précipité jaune de sulfobismuthate de bismuthtriéthyle.

Lorsqu'on ajoute de l'iode à une solution alcoolique et moyennement concentrée de bismuthtriéthyle, jusqu'à décoloration du mélange; il s'échauffe et donne des précipités jaunes ou rouges suivant la concentration de la liqueur; si l'on filtre aussitôt et qu'on

:e immédiatement la liqueur filtrée dans un bain-marie chauffé
›°, on voit se séparer au fond une petite quantité d'une huile
ge; la liqueur décantée de cette huile dépose, par le refroi-
ement, une grande quantité d'aiguilles rouges, peu solubles
s l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther, et contenant :

	Dunhaupt.				Calcul.
Carbone. . . .	4,58	4,91	»	»	5,35
Hydrogène. . .	1,43	1,57	»	»	1,11
Bismuth. . . .	46,47	46,00	46,49	46,42	46,37
Iode.	47,17	47,00	46,96	47,12	47,17
					100,00

l. Dunhaupt représente ces résultats par les rapports $(C^4H^5)^3$
^{5}, et pense que la matière constitue la combinaison de l'iodure
›ismuth avec l'iodure $(C^4H^5)^3Bi^2,I^3$. Soumises à la distillation au
ı-marie, les liqueurs qui ont déposé cette combinaison iodurée
ɜent passer de l'iodure d'éthyle.

a réaction entre le bichlorure de mercure et le bismuthtriéthyle
ort nette. Lorsqu'on verse une solution alcoolique de bismuth-
thyle dans une solution alcoolique, pas trop étendue, de bi-
ɔrure de mercure, il se produit aussitôt un abondant préci-
de protochlorure de mercure (probablement, il se forme en
ne temps du chlorure de bismuth et du chlorure d'éthyle). Si
opère d'une manière inverse, en versant peu à peu une solu-
alcoolique faible et chaude de bichlorure de mercure dans une
tion alcoolique et faible de bismuthtriéthyle, additionnée de
ques gouttes d'acide chlorhydrique (pour éviter la séparation
oxyde de bismuth), on ne voit d'abord se former aucun pré-
:é; cependant, au bout de quelque temps, il se produit un vo-
ıneux précipité, qui se redissout complétement si l'on chauffe
quide. La réaction est terminée si une goutte du liquide ne pré-
e plus la solution du bichlorure de mercure. Elle a pour ré-
ıt la formation du chlorure de mercuréthyle et du chlorure de
ıuthéthyle :

$$4\,HgCl + \underset{\text{Bismuthtriéthyle.}}{(C^4H^5)^3Bi} = 2\,\underset{\text{Chlor. de mercuréthyle.}}{[C^4H^5Hg^2Cl]} + \underset{\text{Chlor. de bismuthéthyle.}}{C^4H^5Bi,\,Cl^2}.$$

: *sulfobismuthate de bismuthtriéthyle* (combinaison de sulfure
ismuth et de sulfure de bismuthtriéthyle) renferme 2 BiS^3,

$(C^4H^5)^3BiS^2$, et correspond au sulfantimonite de stibéthyle [1]. Il s'obtient sous la forme d'un précipité jaune, brunissant rapidement, et doué d'une odeur fétide, lorsqu'on fait passer de l'hydrogène sulfuré dans la solution du bismuthtriéthyle dans l'acide nitrique faible, ou dans la liqueur aqueuse provenant de l'oxydation, au contact de l'air, du bismuthtriéthyle recouvert d'une couche d'eau. Ce sulfobismuthate a donné à l'analyse :

	Dunhaupt.			Calcul.
Carbone. . .	7,87	8,00	8,00	8,58
Hydrogène. .	1,93	1,84	1,84	1,78
Bismuth. . .	74,40	73,70	74,62	74,37
Soufre. . . .	15,20	15,10	15,00	15,27
				100,00

§ 860ᵃ. *Combinaisons de bismuthéthyle.* — Nous venons de dire comment le chlorure de bismuthéthyle se produit, en même temps que le chlorure de mercuréthyle, par la réaction du bismuthtriéthyle et du bichlorure de mercure. Au moyen de l'iodure de potassium, on transforme le chlorure de bismuthéthyle en iodure et avec ce dernier sel on prépare les autres combinaisons de bismuthéthyle. D'ailleurs ces combinaisons, à part l'iodure, sont extrêmement altérables.

L'*oxyde* se sépare sous la forme d'un précipité jaunâtre, par l'addition de la potasse à une solution de l'iodure de bismuthéthyle ; ce précipité se redissout aisément dans le moindre excès de potasse. Rapidement lavé à l'alcool absolu et desséché dans le vide, l'oxyde de bismuthéthyle se présente sous la forme d'une poudre amorphe, qui prend feu immédiatement au contact de l'air, et répand alors une épaisse fumée jaune.

Le *chlorure* se forme dans la réaction du bichlorure de mercure et du bismuthtriéthyle ; il reste en dissolution après la séparation du chlorure de mercuréthyle. La liqueur reste parfaitement limpide par la concentration au bain-marie, et le chlorure de mercuréthyle s'en sépare alors par le refroidissement. Si l'on concentre davantage la liqueur filtrée, on obtient le chlorure de bismuthéthyle sous la forme de petits cristaux blancs ; cependant ceux-ci ne se dissolvent pas dans l'eau, sans laisser une poudre blanche ; la

[1] Voy. t. II, p. 954.

ie dissoute donne, par l'iodure de potassium, de l'iodure de
iuthéthyle.

e *bromure* n'a pas pu s'obtenir par le bibromure de mercure et
ismuthtriéthyle.

'*iodure*, $(C^4H^5)Bi, I^3$, se dépose, par le refroidissement, sous la
ie de magnifiques paillettes hexagonales, si l'on ajoute à chaud
'iodure de potassium à la solution du chlorure de bismuthé-
e. Il est à peine soluble dans l'eau et l'éther, mais il est assez
ble dans l'alcool. Il renferme :

	Dunhaupt.			Calcul.
Carbone.	5,21	»	»	4,88
Hydrogène. . .	1,35	»	»	1,03
Bismuth. . . .	42,20	41,96	42,57	42,36
Iode.	50,20	50,69	51,60	51,73
				100,00

e *sulfure* paraît être très-peu stable; du moins, lorsqu'on fait
er de l'hydrogène sulfuré dans une solution d'iodure de bismuth-
le, il se forme un précipité noir brunâtre, doué d'une odeur
le. Après la dessiccation dans le vide, ce précipité ne se com-
: presque plus que de sulfure de bismuth.

e *sulfate* s'obtient en solution lorsqu'on décompose exacte-
it du sulfate d'argent en poudre avec une solution d'iodure de
uthéthyle dans l'alcool faible. Cette solution régénère de
lure de bismuthéthyle par l'addition de l'iodure de potassium;
centrée sur l'acide sulfurique, elle se décompose et précipite du
-sulfate de bismuth.

e *nitrate*, $(C^4H^5)BiO^3, 2NO^5$, s'obtient en mélangeant exac-
ent, en proportions atomiques, des solutions alcooliques de
ite d'argent et d'iodure de bismuthéthyle. On filtre et on aban-
ne la liqueur filtrée dans le vide sur l'acide sulfurique; il se
luit ainsi un sirop épais qui se transforme peu à peu en une
se radiée, douée d'une saveur métallique et d'une odeur de
re rance. Récemment obtenu, ce sel se dissout entièrement
: l'eau, mais, après quelque temps, il y laisse déjà une poudre in-
ble. Si l'on chauffe au bain-marie sa solution aqueuse, elle pré-
:e du sous-nitrate de bismuth. A l'état sec, le nitrate de bis-
héthyle se décompose aussi avec ignition par une très-douce
eur.

Page 393.

§ 869ᵃ. *Mercurure d'éthyle*[1]. — Le *mercuréthyle* s'obtient à l'état d'iodure par la réaction directe du mercure et de l'iodure d'éthyle (Strecker), ou à l'état de chlorure par la réaction du bismuthtriéthyle et du bichlorure de mercure (Dunhaupt.)

Voici les combinaisons du mercuréthyle qui ont été analysées :

Chlorure. . . $C^4H^5Hg^2Cl = \left.\begin{matrix} C^4H^5Hg^2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$

Bromure. . . $C^4H^5Hg^2Br = \left.\begin{matrix} C^4H^5Hg^2 \\ Br \end{matrix}\right\}$

Iodure. . . . $C^4H^5Hg^2I = \left.\begin{matrix} C^4H^5Hg^2 \\ I \end{matrix}\right\}$

Sulfure. . . . $C^8H^{10}Hg^4S^2 = \left.\begin{matrix} C^4H^5Hg^2.S \\ C^4H^5Hg^2.S \end{matrix}\right\}$

Sulfate. . . $C^8H^{10}Hg^4S^2O^8 = \left.\begin{matrix} C^4H^5Hg^2.O \\ C^4H^5Hg^2.O \end{matrix}\right\} S^2O^6,$

Nitrate. . . . $C^4H^5Hg^2NO^6 = \left.\begin{matrix} C^4H^5Hg^2.O \\ NO^4.O \end{matrix}\right\}.$

Ces combinaisons ont été particulièrement étudiées par M. Donhaupt. Elles se décomposent promptement sous l'influence solaire.

L'*hydrate* s'obtient en agitant une solution de chlorure de mercuréthyle dans l'alcool bouillant avec de l'oxyde d'argent récemment précipité; on filtre le mélange, on chasse par la chaleur du bain-marie l'alcool contenu dans la liqueur filtrée, et l'on abandonne le résidu dans le vide. L'hydrate de mercuréthyle reste alors sous la forme d'une huile presque incolore, sans odeur particulière, fort soluble dans l'eau et l'alcool, et douée de propriétés alcalines très-énergiques. Il a une saveur excessivement caustique et attaque la peau comme la potasse ; si on le laisse longtemps en contact avec l'épiderme, il provoque une douleur cuisante et produit une véritable vésication.

Il déplace l'ammoniaque de ses combinaisons, et précipite l'alumine de l'alun.

Lorsqu'on le met en contact avec du zinc métallique, celui-ci s'amalgame et le liquide renferme alors de l'éthylure de zinc.

[1] Strecker, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 57. — Dunhaupt, *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 415.

Il produit dans le sulfate de zinc un abondant précipité blanc hydrate de zinc. Avec le sulfate de cuivre, il donne à chaud un écipité gris verdâtre. Dans le perchlorure de fer, il produit un écipité floconneux jaune clair, insoluble dans un excès de perlorure; si l'on chauffe le mélange, le précipité se décompose et end une teinte brune rougeâtre. Le protochlorure d'étain donne, ec l'hydrate de mercuréthyle, un abondant précipité blanc. Le lorure d'or produit un précipité jaune; si l'on chauffe pendant ielque temps, il se réduit de l'or à l'état métallique.

Avec le bichlorure de platine, l'hydrate de mercuréthyle donne ı précipité blanc jaunâtre, qui se redissout aisément à chaud; solution dépose, par le refroidissement, d'abondantes paillettes istallines, tandis que la liqueur surnageante reste entièrement ıpide. Le mélange ne dépose une poudre noire que par une ébul-ion prolongée.

Traité par un grand excès d'hydrogène sulfuré, l'hydrate de mer-réthyle donne un précipité blanc, qui jaunit à la longue et finit r devenir entièrement noir.

Le *chlorure*, $C^4H^5Hg^2,Cl$, se produit dans la réaction du bichlo-re de mercure et du bismuthtriéthyle[1] (Dunhaupt). On peut aussi btenir en ajoutant du chlorure de sodium au nitrate de mercu-hyle (Strecker). D'après le premier procédé, il faut, en agitant ntamment, verser peu à peu une solution alcoolique, faible et ude de bichlorure de mercure dans une solution alcoolique et ble de bismuthtriéthyle; il ne se forme d'abord pas de précipité; is plus tard on voit se former un précipité volumineux, qui se issout complétement si l'on chauffe le mélange. La réaction est minée lorsqu'une goutte de la liqueur ne précipite plus la solu-n du bichlorure de mercure; dans le cas contraire, la liqueur nferme encore du bismuthtriéthyle non décomposé. En usant de elques précautions, on peut fort bien saisir le point où ni l'un l'autre corps ne s'y trouvent plus en excès. Lorsqu'on a atteint point, on chauffe la liqueur au bain-marie jusqu'à ce qu'elle t entièrement limpide; on la décante dans le cas où elle aurait posé un peu de mercure métallique. Par le refroidissement, elle prend alors en une masse de paillettes miroitantes, douées d'un at argentin; c'est le chlorure de mercuréthyle; on le sépare par filtre du chlorure de bismuthéthyle, resté en dissolution. On

[1] Voy. p. 963.

peut utiliser la liqueur filtrée pour de nouvelles préparations, en y ajoutant les proportions convenables de bismuthtriéthyle et de bichlorure de mercure.

La réaction s'exprime de la manière suivante :

$$4\,HgCl + (C^4H^5)^3Bi = 2\,(C^4H^5Hg^2,Cl) + C^4H^5Bi,Cl^2.$$

Bismuthtriéthyle. Chlor. de mercuréthyle. Chlor. de bismuthéthyle.

Le chlorure de mercuréthyle se présente sous la forme de magnifiques paillettes douées d'un éclat argentin. Peu soluble dans l'alcool à froid, il s'y dissout aisément à l'ébullition; il est peu soluble dans l'éther et presque insoluble dans l'eau. Il se sublime déjà à une douce chaleur (à 40°) sans fondre d'abord ; il se volatilise même déjà par le séjour à l'air. Chauffé au bain-marie, il fond en une huile limpide et se vaporise sans laisser de résidu. Lorsqu'on le chauffe sur la lame de platine, il brûle avec une flamme faible, en répandant une odeur particulière désagréable.

Le *bromure de mercuréthyle*, $C^4H^5Hg^2,Br$, s'obtient, par le même procédé que le chlorure, au moyen de solutions alcooliques de bibromure de mercure et de bismuthtriéthyle. On peut aussi le préparer en mélangeant l'hydrate de mercuréthyle avec de l'acide bromhydrique, ou en ajoutant une solution alcoolique de brome à une solution alcoolique d'hydrate de mercuréthyle tant qu'il y a décoloration. (Dans ce dernier cas, il se produit aussi du bromate de mercuréthyle.) Le bromure de mercuréthyle ressemble beaucoup par ses caractères au chlorure.

L'*iodure de mercuréthyle*, $C^4H^5Hg^2,I$, se produit lorsqu'on mélange des solutions alcooliques d'iode et d'hydrate de mercuréthyle, tant qu'il y a décoloration. Si l'on emploie des liqueurs chaudes et étendues, l'iodure de mercuréthyle se dépose par le refroidissement sous la forme de jolies paillettes incolores, semblables au chlorure et au bromure.

On peut aussi l'obtenir aisément à l'aide d'un mélange d'iodure d'éthyle et de mercure, à la température ordinaire, sous l'influence de la lumière diffuse. Après quelque temps, il se forme des cristaux dont la quantité augmente peu à peu de manière que tout le liquide se prend en masse.

Les cristaux se dissolvent dans l'éther et l'alcool bouillants, et s'en séparent en lames minces, incolores et très-éclatantes. Ils se subliment déjà à 100°; mais ils ne fondent qu'à une température plus élevée. Ils ne se dissolvent pas dans l'eau ; mais ils se dissol-

vent dans l'ammoniaque et dans la potasse, d'où on peut de nouveau les faire cristalliser sans altération (Strecker).

Le *sulfure*, $C^8H^{10}Hg^4S^2$, se sépare sous la forme d'un précipité pulvérulent blanc-jaunâtre par l'addition du sulfure d'ammonium à une solution alcoolique de chlorure de mercuréthyle. Ce précipité est fort soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure d'ammonium; la solution éthérée le dépose à l'état cristallisé, mais toujours mélangé avec un peu de sulfure de mercure. La solution alcoolique se décompose également par l'évaporation en déposant ce dernier sel.

Le *sulfate*, $C^8H^{10}Hg^4O^2$, S^2O^6, s'obtient par double décomposition avec le chlorure de mercuréthyle et le sulfate d'argent. Il cristallise dans l'alcool en paillettes brillantes.

Le *nitrate*, $C^4H^5Hg^2O$, NO^5, s'obtient en saturant l'hydrate de mercuréthyle par l'acide nitrique. Évaporée au bain-marie, la solution laisse une liqueur huileuse qui se concrète par le refroidissement en prenant l'aspect du suif. Ce produit est fort soluble dans l'eau et l'alcool; il se décompose par la chaleur avec une légère déflagration.

Le *phosphate* s'obtient par le chlorure de mercuréthyle et le phosphate d'argent. Il est fort soluble dans l'eau. Sa solution étant évaporée dans le vide laisse une masse visqueuse et diaphane.

Le *carbonate* est fort soluble dans l'eau et l'alcool, et ne cristallise qu'avec difficulté.

L'*oxalate* est cristallisable.

Le *cyanure* s'obtient aisément en saturant l'hydrate de mercuréthyle par l'acide cyanhydrique. Il se distingue par la facilité avec laquelle il cristallise. Il est fort volatil et paraît être très-vénéneux.

L'*acétate* est cristallisable.

Page 439.

§ 903. *Acide propionique*. — M. Strecker[1] a obtenu cet acide à l'aide du mélange employé par M. Bensch (t. I, p. 684) pour la préparation de l'acide butyrique. Un mélange qui avait déjà déposé des croûtes de lactate de chaux, fut abandonné pendant l'été dans un lieu dont la température ne dépassait pas 20 à 22 degrés, et l'on eut soin de renouveler de temps à autre l'eau évaporée. Après

[1] STRECKER, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 56

quelques mois, on isola les acides volatils : il y avait de grandes quantités d'acide propionique et d'acide acétique, sans la moindre trace d'acide butyrique. On sépara les deux acides par la méthode des saturations fractionnées (§ 12), en les saturant en partie par la potasse et en soumettant le produit à la distillation ; l'acide propionique passa le premier et le résidu contenait l'acide acétique.

Avec l'acide propionique ainsi obtenu, M. Strecker a préparé les sels suivants :

Le *sel de potasse*, $C^6H^5KO^4$, lamelles déliées.

Le *sel de soude*, $C^6H^5NaO^4 + 2$ aq., masse amorphe, séchée à l'air.

Le *sel de baryte* $C^6H^5BaO^4 +$ aq., cristaux du système rhombique, solubles dans 1,3 p. d'eau à 15°.

Le *sel de chaux*, $C^6H^5CaO^4 +$ aq., paillettes soyeuses.

Le *sel de cuivre*, $C^6H^5CuO^4 +$ aq., cristaux verts, probablement isomorphes avec l'acétate.

Le *sous-sel de plomb*, $C^6H^5PbO^4$, PbO, aiguilles.

Page 574.

§ 999. *Mannite.* — M. Strecker l'obtient, en grande quantité, en faisant fermenter à une température basse le mélange employé par M. Bensch pour la préparation de l'acide lactique. Après avoir abandonné ce mélange en hiver, dans une chambre qui n'était chauffée que pendant le jour, ce n'est qu'après deux ou trois mois que des croûtes de lactate de chaux se sont déposées ; l'eau-mère concentrée en a fourni une nouvelle quantité, ainsi qu'une masse de cristaux de mannite, qu'il a été facile de purifier par plusieurs cristallisations.

Page 643.

§ 1057. *Hydrure de valéryle.* — La substance qu'on obtient par la distillation du valérate de baryte, ne donne pas avec l'ammoniaque de combinaison cristallisée. Il faut donc distinguer deux modifications de l'hydrure de valéryle. (Beissenhirtz.)

L'hydrure de valéryle, obtenu par l'oxydation de l'hydrate d'amyle, présente une odeur agréable, mais très-forte, et une saveur âcre et amère. Il bout à 96 ou 97° ; il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool. Il s'acidifie promptement au contact de l'air. Chauffé au-dessus de son point

ébullition, il se convertit en un liquide bouillant entre 150 et 160°.

Il absorbe le gaz ammoniaque en s'échauffant, et en produisant un sirop épais, qui, abandonné au froid pendant quelques semaines, finit par se prendre en une masse composée de petits cristaux prismatiques, insolubles dans l'eau, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Séchés dans le vide, sur de la chaux et du sel ammoniac, ces cristaux renferment $C^{10}H^9(NH^4)O^2$. (Parkinson.)

Le sulfite de valéryl-sodium[1], $C^{10}H^9NaO^2, S^2O^4 + 3$ aq. s'obtient en paillettes nacrées peu solubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'alcool anhydre et l'éther. Les cristaux s'effleurissent sous le vide en perdant leur eau de cristallisation. Lorsqu'on souffle leur solution aqueuse à 80 ou 90°, elle se décompose en dégageant du gaz sulfureux et de l'hydrure de valéryle, tandis que le sulfite de soude reste en solution.

Page 644.

§ 1058[b]. *Dérivés ammoniacaux de l'hydrure de valéryle*[2]. — Le valérylure d'ammonium se comporte avec l'hydrogène sulfuré comme son homologue, l'acétylure d'ammonium.

La *valéraldine*, $C^{30}H^{31}NS^4$, se sépare sous la forme d'une huile épaisse lorsqu'on délaye dans l'eau le valérylure d'ammonium, et qu'après y avoir ajouté un peu d'ammoniaque on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré :

$$\underset{\text{Valéryl. d'ammon.}}{3\,(C^{10}H^{10}O^2, NH^3)} + 6\,HS = \underset{\text{Valéraldine.}}{C^{30}H^{31}NS^4} + 6\,HO + 2\,NH^4S.$$

Elle a une odeur désagréable, peu intense, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle possède une réaction alcaline, ne se concrète pas dans un mélange de glace et de sel marin, et se volatilise, à ce qu'il paraît, sans altération.

Le *chlorhydrate* renferme $C^{30}H^{31}NS^4,HCl$. Il se prend en une masse cristalline par le contact de l'acide chlorhydrique avec la valéraldine; il cristallise dans l'alcool bouillant en petites aiguilles. Lorsqu'on y ajoute du nitrate d'argent, il se précipite d'abord du chlorure qui finit par se transformer en sulfure noir.

[1] Parkinson, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 114.
[2] Beissenhirtz (1854), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 109.

Page 645.

§ 1059. *Leucine.* — Cette substance se produit, suivant M. Goe mann[1], lorsqu'on traite la thialdine par de l'oxyde d'argent et l'eau. La thialdine échange alors tout son soufre pour de l'oxygè (Ces rapports entre la thialdine et la leucine avaient déjà été gnalés par M. Cahours[2].)

Pour faire cette expérience, on enferme dans un tube de ve de l'oxyde d'argent, récemment précipité, avec de la thialdine une quantité d'eau suffisante, et on maintient ce mélange p dant 3 à 4 heures dans l'eau bouillante. On filtre, et l'on concen la liqueur filtrée à consistance de sirop. Le produit se prend p à peu en une masse cristalline, qu'on fait cristalliser dans l'alc absolu et bouillant.

L'oxyde de plomb paraît moins avantageux pour cette transf mation que l'oxyde d'argent.

Page 696.

§ 1101. *Amylamine.* — La réaction entre l'amylamine et le s fure de carbone donne naissance à un composé cristallin[3], renf mant peut-être $C^{12}H^{13}NS^4$ (thialdine? ou isomère), car on a :

$$\underset{\text{Amylamine.}}{C^{10}H^{13}N} + C^2S^4 = C^{12}H^{13}NS^4.$$

Page 728.

§ 1143a. *Œnanthylate de phényle*, $C^{26}H^{18}O^4 = C^{14}H^{13}(C^{12}H^5)$ — Huile bouillant entre 275 et 280°, qu'on obtient par la réacti du chlorure d'œnanthyle et de l'hydrate de phényle. (Cahours.

Page 742.

§ 1162a. *Caprylate de phényle*, $C^{28}H^{20}O^4 = C^{16}H^{15}(C^{12}H^5)O^4$. Huile bouillant vers 300°, qu'on obtient par la réaction du chl rure de capryle et de l'hydrate de phényle. (Cahours.)

[1] Goessmann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 184.
[2] Cahours, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXVII, 265.
[3] Wagner, *Journ. f. prakt. Chem.*, LXI, 505.

Page 743.

§ 1166. *Octylène*[1], ou caprylène. — Ce corps se produit aussi orsqu'on fait réagir à chaud le sodium sur le chlorure d'octyle.

Page 744.

§ 1167[a]. *Octyle*, ou capryle, $C^{16}H^{17}$, $C^{16}H^{17}$. — Ce corps se pro-uit, suivant M. Bouis[2], lorsqu'on fait réagir à froid du sodium ur du chlorure d'octyle. Il renferme :

	Bouis.	Calcul.
Carbone. . .	85,04	84,95
Hydrogène. .	14,99	15,04

§ 1168. *Hydrate d'octyle.* — Il est attaqué par le potassium et le odium, qui le transforment en des composés dans lesquels une artie de l'hydrogène est remplacée par ces métaux.

En agissant sur l'hydrate d'octyle, l'acide sulfurique concentré, lon la durée du contact, donne soit de l'acide octyl-sulfurique, oit un mélange d'octylène et d'oxyde d'octyle, soit enfin un hy-rocarbure isomère de l'octylène, mais possédant des propriétés fférentes (densité égale à 0,814; point d'ébullition vers 250°, s'é-vant rapidement, en même temps que l'hydrocarbure dégage ne odeur de sueur insupportable).

L'huile de ricin, convenablement traitée par la potasse, donne ujours le quart de son poids d'acide sébacique, le quart en vo-me d'hydrate d'octyle incolore, et le restant est formé d'un élange d'acides gras, l'un liquide, se rapprochant de l'acide oléi-ie, l'autre solide et présentant la composition de l'acide palmitique. Selon M. Wills[3], qui a fait de son côté, quelques expériences r l'hydrate d'octyle, ce corps, au lieu d'être l'alcool caprylique rait plutôt l'alcool œnanthylique. La moyenne de plusieurs ana-ses a donné à ce chimiste :

	Expérience.	Hydrate d'heptyle.
Carbone.	72,79	72,41
Hydrogène. . . .	13,67	13,79
Oxygène.	»	13,80
		100,00

[1] J. Bouis, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXVIII, 935.
Bouis, *loc. cit.*
Wills, *The Quart. Journ. of the chemic. Soc.*, VI, 307; et *Journ. f. prakt. em.*, LXI, 259.

Il est à remarquer toutefois que le carbone calculé est plus fort que le carbone trouvé. (Densité de la matière, à l'état liquide = 0,792 à 16°,5; id. à l'état de vapeur = 4,57; point d'ébullition à 178°).

Le même chimiste a préparé plusieurs éthers mixtes, qu'il considère naturellement aussi comme renfermant de l'heptyle; mais, ne trouvant pas ses expériences concluantes, nous nous en tiendrons à la formule de M. Bouis, et nous dériverons ces éthers de l'hydrate d'octyle.

Oxyde d'octyle et de méthyle, $C^{16}H^{17}O$, C^2H^3O. — On le prépare par la réaction de quantités équivalentes d'hydrate d'octyle, de sodium et d'iodure de méthyle. C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur forte, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, d'une densité de 0,830 à 16°,5. Il bout à 160°,5—161°, et renferme :

	Wills.			à 162—164°	Calcul.
Carbone. . .	73,28	73,21	73,25	74,72	75,0
Hydrogène. .	14,24	13,93	14,42	13,68	13,9
Oxygène. . .	»	»	»	»	11,1
					100,0

La densité de vapeur de la matière bouillant à 161° a été trouvée égale à 4,23—4,18.

Oxyde d'octyle et d'éthyle, $C^{16}H^{17}O$, C^4H^5O. — Il se produit par la réaction de quantités équivalentes d'hydrate d'octyle, de sodium et d'iodure d'éthyle. C'est un liquide incolore, très-mobile, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et l'alcool, d'une densité de 0,791 à 16°, et d'un point d'ébullition à 177°. Sa densité de vapeur prise à 242° a été trouvée égale à 5,095. Il renferme :

	Wills.	Calcul.
Carbone. . . .	75,16	75,95
Hydrogène. . .	14,44	13,92
Oxygène. . . .	»	10,13
		100,00

Oxyde d'octyle et d'amyle, $C^{16}H^{17}O$, $C^{10}H^{11}O$. — On l'obtient par la réaction de quantités équivalentes d'hydrate d'octyle, de sodium et d'iodure d'amyle. C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur forte et d'une saveur brûlante; il est soluble dans l'alcool et l'éther, insoluble dans l'eau, et bout sans décomposition à 220° environ. Sa densité est égale à 0,608 à 20°. Il renferme :

	Wills.	Calcul.
Carbone.	76,99	78,0
Hydrogène. . . .	13,78	14,0
Oxygène.	»	8,0
		100,0

Page 746.

§ 1169. *Acide octyl-sulfurique*[1] ou sulfocaprylique. — On obtient en décomposant l'octyl-sulfate de baryte par l'acide sulfurique étendu, ou l'octyl-sulfate de plomb par l'hydrogène sulfuré, et évaporant la liqueur dans le vide sec.

L'acide octyl-sulfurique est liquide, incolore, sirupeux, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; lorsqu'on le chauffe, il noircit et se décompose; sa solution, soumise à l'ébullition, régénère de l'hydrate d'octyle.

Le *sel de potasse*, $C^{16}H^{17}O, KO, S^2O^6 + aq.$, s'obtient par double décomposition au moyen du sel de baryte, ou par l'acide octyl-sulfurique et le carbonate de potasse. Il est blanc, nacré, inaltérable à l'air, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; par la chaleur, éprouve un commencement de fusion, et brûle sans se carboniser avec une flamme éclairante. Il se décompose au-dessus de 100°. a donné à l'analyse :

	J. Bouis.		Calcul.
Carbone.	37,10	37,17	37,3
Hydrogène.	6,92	6,93	6,9
Sulfate de potasse. .	34,10	33,90	33,9

Le *sel de baryte*, exprimé entre des feuilles de papier, renferme $C^{16}H^{17}O, BaO, S^2O^6 + 3$ aq. Il est fort soluble dans l'eau, excessivement amer, et laisse un arrière-goût très-sucré. Il se décompose au-dessus de 100°, ainsi que par un séjour trop prolongé dans le vide.

Ce sel peut servir à former d'autres octyl-sulfates par double décomposition.

§ 1170. *Chlorure d'octyle*[2], $C^{16}H^{17}Cl$. — On peut le préparer directement par l'acide chlorhydrique et l'hydrate d'octyle, ou bien par le perchlorure de phosphore. C'est un liquide doué d'une

[1] J. Bouis, *loc. cit.*
[2] J. Bouis, *loc. cit.*

odeur d'orange très-prononcée. Il est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool; sa dissolution ne précipite pas les sels d'argent. Il bout à 175°, et brûle avec une flamme fuligineuse, verte sur les bords.

Page 747.

§ 1170[b]. *Iodure d'octyle*[1], $C^{16}H^{17}I$. — Il ressemble au chlorure (Bouis). Lorsqu'on traite l'hydrate d'œnanthyle par de l'iode et du phosphore, on obtient un liquide noir, plus léger que l'eau, et qui, rectifié sur de la chaux et du mercure, bout à 192° environ (Wills).

§ 1170[c]. *Azoture d'octyle et d'hydrogène*[2], octylamine ou capryliaque, $C^{16}H^{19}N$. — On obtient cet alcali à l'état d'iodhydrate en chauffant, dans un tube scellé à la lampe, de l'iodure d'octyle avec une solution de gaz ammoniaque dans l'alcool concentré. Pour isoler l'alcali, on décompose par la potasse la solution des cristaux qui se produisent dans cette réaction.

Il se sépare ainsi une huile qui, séchée sur de la potasse solide et purifiée par la distillation, est incolore, limpide, plus légère que l'eau, et douée d'une odeur ammoniacale rappelant en même temps l'odeur qu'exhalent les champignons. Cette huile bout entre 172° et 175°; la densité de sa vapeur correspond à 4 volumes pour la formule indiquée.

Elle se dissout aisément dans les acides pour former des sels.

Elle s'échauffe avec les chlorures de benzoïle et de cumyle, en donnant des amides particulières.

Elle donne avec l'iodure d'éthyle de nouvelles bases éthylées.

Le *chlorhydrate*, $C^{16}H^{19}N$, forme de larges lames nacrées, déliquescentes.

Le *chloroplatinate*, $C^{16}H^{19}N, HCl, PtCl^2$, se dépose, sous la forme d'un abondant précipité jaune, d'apparence cristalline, par l'addition d'une dissolution de bichlorure de platine à une dissolution concentrée d'octylamine; ce précipité se dissout aisément dans l'eau bouillante et cristallise, par le refroidissement, sous la forme de lamelles brillantes d'un beau jaune d'or, ressemblant à l'iodure de plomb.

[1] J. Bouis, *loc. cit.* — Wills, *loc. cit.*
[2] Cahours (1854), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 254.

L'*iodhydrate*, $C^{16}H^{19}N$, HI, forme de larges lames très-solubles ns l'eau, surtout à chaud.

Le *sulfate* et le *nitrate* sont des combinaisons cristallisables, rt solubles dans l'eau.

§ 1170[d]. *Dérivés éthyliques de l'octylamine.* — *L'iodhydrate d'éyl-octylamine*, $C^{16}H^{18}(C^4H^5)N$, HI, se produit par l'action de l'iore d'éthyle sur l'octylamine.

Page 756.

§ 1181[a]. *Pélargonate de phényle*, $C^{30}H^{22}O^4 = C^{18}H^{17}(C^{12}H^5)O^4$. — uile bouillant au delà de 300°, qu'on obtient par la réaction du lorure de pélargyle et de l'hydrate de phényle. (Cahours.)

Page 761.

§ 1187. Lorsqu'on distille le *sébate de chaux*, il se dégage de l'hygène, et l'on obtient un mélange de substances dont les points ébullition sont compris entre 60° et 200°; parmi ces substances reconnaît des aldéhydes, entre autres l'hydrure d'œnanthyle, probablement aussi l'hydrure de propionyle (Chiozza et Calvi[1]).

Page 799.

§ 1237[a]. *Palmitine.* — M. Berthelot[2] modifie la formule de la rapalmitine, et considère cette substance comme de la *tripalmine*, d'après l'équation suivante :

$$C^{102}H^{96}O^{12} = 3\,C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 - 6\,HO.$$

Calcul : carbone, 75,9; hydrogène, 12,1.

La palmitine naturelle présente cette composition.

La formule attribuée par le même chimiste à la *dipalmitine* ne paraît pas exacte. Je présume qu'elle est :

$$C^{70}H^{66}O^{10} = 2\,C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 - 4\,HO.$$

lcul : carbone, 73,9; hydrogène, 11,9.

[1] Communication particulière de M. Chiozza.
[2] Berthelot, *Ann. de Chim. et de Phys.*, [3] XLI, 216.

notable qu'on peut fort bien se servir du beurre de cacao procurer aisément et en grande quantité de l'acide stéariq

---

TOME III.

Page 8.

§ 1343. *Nitrobenzine.* — Suivant M. Béchamp, ce c vivement attaqué par l'acétate ferreux : il ne se dégage pa du sesquioxyde de fer se précipite, et il se produit de

Le sulfate, l'oxalate et le chlorure ferreux sont sans a la nitrobenzine.

Page 18.

§ 1352. *Acide phénique.* — Le perchlorure de phosph forme l'acide phénique en chlorure de phényle et en pho phényle.

Le protochlorure de phosphore, étant distillé avec l'ac nique, paraît d'abord agir comme le perchlorure, mais phite de phényle se décompose par la chaleur; parmi les de décomposition, on trouve de l'hydrure de phényle (Sc

Page 62.

§ 1387. *Acide chloronicéique.* — D'après un grand d'expériences faites dans mon laboratoire par M. Pisan chloronicéique de M. Saint-Évre n'est que de l'acide ch zoïque. M. Pisani est parvenu, par de nombreuses crista à extraire de l'acide chloronicéique un produit ayant ex les caractères et la composition de l'acide chlorobenzoïc paré dans mon laboratoire par M. Chiozza au moyen salicylique et du perchlorure de phosphore, ainsi que par au moyen de l'huile de gaulthéria et de ce perchlorure.

Il n'est pas douteux, d'après cela, que le *chloronicène* la benzine monochlorée, et la *chloronicine*, de la chlora un alcali isomère.

Il est d'ailleurs à remarquer que M. Émile Kopp n'a tenu que de l'acide chlorobenzoïque en faisant passer du sein d'une solution d'acide benzoïque dans la soude cau

Page 75.

§ 1406[a]. *L'azoture de sulfophényle, de phényle et d'hydrogène*[1], ou sulfophénylanilide, $C^{24}H^{11}NS^2O^4 = N(C^{12}H^5)(C^{12}H^5S^2O^4)H$, se produit par la réaction de l'aniline et du chlorure de sulfophényle. Ce produit reste longtemps visqueux; dissous dans l'alcool, il donne de magnifiques prismes portant les faces d'une pyramide et semblables à de petits cristaux d'améthyste, dont ils possèdent la couleur. Ces cristaux se dissolvent aisément dans l'alcool et l'éther (Chiozza et Biffi).

Page 78.

§ 1409. *Chlorure de phényle.* — D'après les expériences de M. Scrugham[2], exécutées au laboratoire de M. Williamson, le corps huileux qui se forme, en même temps que l'oxychlorure de phosphore, par la réaction du perchlorure de phosphore et de l'hydrate de phényle, est un mélange de chlorure de phényle et de phosphate de phényle. Ce corps huileux se dédouble par la distillation en un liquide bouillant à 136°, et en une huile épaisse beaucoup plus fixe.

Le liquide bouillant à 136° est le chlorure de phényle à l'état de pureté. Il est incolore, mobile, d'une odeur rappelant celle des amandes amères.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de phényle avec du phénate de soude, il se forme du chlorure de sodium, et, à ce qu'il paraît, de l'oxyde de phényle.

Iodure de phényle. — Liquide bouillant à 190°, qui s'obtient plus difficilement que le chlorure de phényle.

Phosphate de phényle. — C'est l'huile épaisse et sans odeur qui reste dans la cornue après la distillation de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de phényle, dans le traitement de l'hydrate de phényle par le perchlorure de phosphore. Soumise à l'action du froid, elle se prend en une masse de cristaux très-beaux, jaunâtres, et réfractant vivement la lumière.

Traité en solution alcoolique par l'acétate de potasse, ce phosphate de phényle se convertit en acétate de phényle (t. III, p. 947).

[1] Communication particulière de M. Chiozza.
[2] Scrugham (1854), *Proceed. of the Roy. Society*, VII, 18.

Le cyanure de potassium le transforme en cyanure de phényle.

Le *phosphate de nitrophényle* se produit par l'ébullition du phosphate de phényle avec de l'acide nitrique concentré; l'eau, même chaude, ajoutée au mélange, en sépare une huile qui se solidifie peu après.

Ce corps constitue le phosphate de nitrophényle. Il se comporte comme un acide, et forme avec la potasse un beau sel cristallisé.

Acétate de phényle. — Voy. t. III, p. 947.
Œnanthylate de phényle. — Voy. t. III, p. 975.
Caprylate de phényle. — Voy. t. III, p. 975.
Pélargonate de phényle. — Voy. t. III, p. 977.
Benzoate de phényle. — Voy. t. II, p. 226 et t. III, p. 985.
Cuminate de phényle. — Voy. t. II, p. 604.

Page 81.

§ 1411. *Aniline.* — Selon M. Béchamp[1], la préparation de cet alcali par la nitrobenzine et l'acétate ferreux est à préférer à toutes les autres méthodes.

Voici la marche qui a été suivie avec succès dans mon laboratoire par M. Drion, d'après les indications de M. Béchamp. On introduit dans une cornue, d'un demi-litre environ de capacité, 50 gr. de nitrobenzine du commerce, un égal volume d'acide acétique faible, et 100 gr. de limaille de fer. Au bout de quelques minutes une vive effervescence se produit et une condensation assez abondante se fait dans le récipient, qu'il est bon de maintenir refroidi. Lorsque l'effervescence est calmée, on verse de nouveau dans la cornue les matières qui ont passé dans le récipient, et on distille jusqu'à siccité. Le récipient contient un mélange d'eau et d'aniline; les deux liquides ayant à peu près la même densité, se superposent difficilement; mais l'addition de quelques gouttes d'éther, qui se dissolvent dans l'aniline, ramène celle-ci à la surface; on la décante, et on la laisse séjourner sur du chlorure de calcium pendant quelque temps. Une seule rectification suffit pour l'obtenir parfaitement pure.

Les résidus, dans la cornue, contiennent encore de l'aniline en grande quantité, sans doute à l'état d'acétate. Pour retirer cette

[1] Béchamp, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 26.

aniline, on lave la cornue à l'eau acidulée, puis on évapore à sec la liqueur filtrée; enfin on décompose le résidu par la chaux, dans une cornue de grès. On peut rectifier l'aniline ainsi obtenue avec celle qui provient de la première opération.

Il est à remarquer que la préparation de l'aniline réussit infiniment mieux sur de petites quantités de nitrobenzine que si l'on en décompose à la fois des masses considérables.

Page 103.

§ 1426ᵉ. *Modification isomère de la nitraniline*[1], nitraniline β. — Elle s'obtient par l'action prolongée du carbonate de soude sur la nitrophényl-pyrotartrimide[2]; pour que la métamorphose soit complète, il faut maintenir l'ébullition du mélange jusqu'à ce que la liqueur ne donne plus par l'acide nitrique un précipité d'acide nitrophényl-tartramique. La réaction est beaucoup activée par l'emploi de la potasse caustique.

La nitraniline β se précipite, par le refroidissement de la liqueur jaune, sous la forme de tables rhombes extrêmement minces, d'environ 125°. On la lave à l'eau froide, et on la fait recristalliser dans l'eau bouillante : celle-ci la dépose alors à l'état de longues aiguilles jaunes. Elle a une saveur à peine sensible. Elle fond à 144°, et se sublime à la même température en tables ou en aiguilles brillantes; à une température plus élevée, elle exhale des fumées jaunes, et laisse à la distillation un abondant résidu charbonneux.

Quoique fort peu soluble dans l'eau froide, elle colore ce liquide en jaune; elle est bien plus soluble dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther la dissolvent également.

L'acide nitrique, même concentré, la dissout sans altération. L'acide chlorhydrique la dissout avec une couleur jaune; la solution n'est incolore que si l'acide est employé en grand excès.

La nitraniline β constitue un alcali faible, formant des sels cristallisables, que l'eau seule décompose. Ces sels sont incolores à l'état solide, et jaunes en solution.

Le *chlorhydrate* est décomposé par l'eau, et précipite alors de la nitraniline β.

[1] Arppe (1854), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 149.
[2] Voy. les additions dans ce volume, p. 957.

Le *chloroplatinate* est soluble dans l'eau et l'alcool.

Page 221.

§ 1517. *Benzoate de cuivre*[1]. — Outre le benzoate de phényle, l'hydrure de phényle, l'hydrate de phényle, l'acide benzoïque, et des gaz qui n'ont pas été examinés, on obtient, à la distillation sèche du benzoate de cuivre, une huile incolore douée d'une odeur de géranium très-agréable, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther; cette huile bout à 260°. Elle a donné à l'analyse[2] :

	List et Limpricht.		$C^{22}H^{9}O^{2}$
Carbone. . . .	84,35	84,60	84,07
Hydrogène. . .	5,99	5,99	5,73
Oxygène. . . .	»	»	10,20
			100,00

Cette huile n'est pas décomposée par la potasse alcoolique, mais lorsqu'on la chauffe avec de l'acide sulfurique concentré, il s'en sépare, par le refroidissement, une substance cristalline; celle-ci se précipite entièrement par l'addition de l'eau, tandis que la liqueur acide retient de l'acide phényl-sulfurique. Le précipité cristallin se dissout dans l'alcool, et s'y dépose en paillettes nacrées et irisées, très-belles, fusibles à 69° et se sublimant à une température plus élevée. Ces cristaux ont donné à l'analyse :

	L. et L.	$C^{20}H^{8}$.
Carbone.	93,41	93,75
Hydrogène. . . .	6,66	6,25
		100,00

Cette substance[3] est peut-être un des hydrocarbures isomères de la naphtaline, obtenus par M. Chancel dans la distillation sèche du benzoate de chaux (§ 1512).

[1] List et Limpricht, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 209.

[2] Il est possible que cette huile ne soit autre que l'*oxyde de phényle* $C^{24}H^{10}O^{2}$. Cette formule (carbone, 84,7 ; hydrogène, 5,88) s'accorde encore mieux avec l'expérience que les rapports adoptés par MM. List et Limpricht.

[3] La formule $C^{24}H^{10}$, qui est celle du *phényle*, s'accorderait encore mieux avec l'analyse de MM. List et Limpricht. (Calcul : carbone, 93,5 ; hydrog., 6,5.)

Page 226.

1522. *Benzoate de phényle*[1]. — Suivant M. Dauber, il cris-
ise en prismes monocliniques ($\infty P : \infty P = 100° 48'$; $oP : P = 98° 30'$).
On peut le faire bouillir avec de la potasse concentrée sans
l s'altère; mais, si l'on chauffe le mélange, dans un tube scellé,
température de 150 à 170°, le benzoate de phényle se dissout
ièrement et sans dégagement de gaz, et l'on a en dissolution
'acide phénique et de l'acide benzoïque. Une dissolution al-
lique de potasse opère aisément la même métamorphose.
e chlore le transforme en un mélange de benzoate de chloro-
nyle et de benzoate de bichlorophényle (mélange obtenu par
nhouse); le brome, en un mélange de benzoate de bromo-
nyle et de benzoate de bibromophényle. Un mélange d'acide
ique et d'acide sulfurique concentrés le convertit en nitroben-
te de binitrophényle.
Benzoate de bromophényle et de bibromophenyle, $C^{26}H^{9}BrO^{4}$ et
$H^{8}Br^{2}O^{4}$. — Le brome agit vivement sur le benzoate de phé-
e; le produit, cristallisé dans l'alcool bouillant, s'obtient en
gues aiguilles, fort solubles dans l'éther et dans l'alcool bouil-
t, insolubles dans l'eau, fusibles au-dessous de 100°, et, à ce qu'il
aît, volatiles sans décomposition. Ce produit est ordinairement
mélange de benzoate de bromophényle et de benzoate de bi-
mophényle. La potasse alcoolique le dédouble en acide ben-
que et en un mélange d'acide bromophénique et d'acide bibro-
phénique.
Jn mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés
nsforme le benzoate de bibromophényle en nitrobenzoate de bi-
mophényle.

Page 229.

§ 1522[a]. *Benzoate de toluényle*[2], $C^{28}H^{12}O^{4} = C^{14}H^{5}(C^{14}H^{7})O^{4}$. —
l'obtient en distillant l'hydrate de toluényle (§ 1812) avec son
ivalent de chlorure de benzoïle ou d'acide benzoïque anhydre.
liqueur distillée cristallise en grande partie en aiguilles (nageant
s une huile ayant la même composition que les cristaux), quel-

[1] List et Limpricht, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 190.
[2] Cannizzaro (1854), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 254.

quefois aussi en rhomboèdres. Ce corps fond au-dessus de 20° en une huile qui conserve longtemps sa fluidité, et ne se concrète que dans un mélange réfrigérant.

Page 235.

§ 1528. Le *nitrobenzoate d'éthyle* peut aussi s'obtenir par la dissolution du benzoate d'éthyle dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés (List et Limpricht).

Le *nitrobenzoate de bibromo phényle*[1], $C^{14}H^{4}(C^{12}H^{3}Br^{2})(NO^{4})O^{4} = C^{26}H^{7}Br^{2}NO^{8}$, s'obtient en introduisant le benzoate de bibromophényle dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés; il se sépare presque entièrement sous forme résineuse, et se dissout dans beaucoup d'alcool bouillant, qui le dépose, par le refroidissement, sous la forme de petites aiguilles groupées en mamelons. Les solutions concentrées le déposent à l'état huileux. Il fond entre 90° et 100°. Une solution alcoolique de potasse le dédouble en acide nitrobenzoïque et en acide bibromophénique.

Le *nitrobenzoate de binitrophényle*, $C^{14}H^{4}(C^{12}H^{3}(NO^{4})^{2})(NO^{4})O^{4} = C^{26}H^{7}N^{3}O^{16}$, s'obtient lorsqu'on introduit du benzoate de phényle par petites portions dans un mélange de 1 p. d'acide nitrique et de 2 p. d'acide sulfurique, maintenu froid. La matière se dissout d'abord, sans dégagement de vapeurs nitreuses, et peu à peu tout le liquide dépose des cristaux jaunâtres de nitrobenzoate de binitrophényle. On en obtient encore davantage en versant peu à peu la liqueur acide dans de l'eau glacée.

Le nitrobenzoate de binitrophényle est insoluble à froid dans l'eau et l'alcool; à l'ébullition, l'alcool et l'éther le dissolvent en petite quantité. Il fond à 150°; après le refroidissement, il reste amorphe et transparent, et ne reprend sa texture cristalline que si on le réchauffe ou qu'on le touche avec la pointe d'un corps dur. Chauffé dans un tube, il se décompose avec une légère explosion.

Dissous à chaud dans une solution alcoolique de potasse, il se dédouble en acide nitrobenzoïque et en acide binitrophénique.

Il se dissout dans le sulfhydrate d'ammoniaque aqueux avec une couleur rouge foncée. La liqueur étant évaporée au bain-marie, il reste une masse résinoïde violette, qui se dissout dans l'acide sul-

[1] List et Limpricht (1854), *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 200.

furique ou chlorhydrique étendu, en séparant du soufre ; la solution possède une belle couleur pourpre comme celle du permanganate de potasse. Si l'on évapore au bain-marie la solution chlorhydrique, il reste des cristaux mamelonnés de couleur bleue, que l'eau ne dissout qu'en partie avec une teinte jaune, tandis qu'une poudre bleue reste à l'état insoluble.

Page 256.

§ 1540. *Acide benzoglycollique.* — M. Goessmann[1] trouve de l'avantage à préparer cet acide en faisant passer du chlore au sein d'une solution d'acide hippurique dans un excès de potasse. Il se dégage aussitôt beaucoup d'azote, et la réaction est terminée dès qu'il ne se développe plus de gaz. On sature ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique, on la concentre par l'évaporation à une douce chaleur, et on l'acidule légèrement par de l'acide chlorhydrique étendu. A un certain point de concentration, toute la liqueur se prend en une bouillie cristalline d'acide benzoglycollique, qu'on purifie par le procédé de M. Strecker.

Page 271.

§ 1555[a]. L'*azoture de benzoïle, d'octyle et d'hydrogène* se produit par l'action du chlorure de benzoïle sur l'octylamine. Ces deux corps s'échauffent ensemble, en produisant une huile visqueuse qui ne se solidifie qu'au bout de quelque temps ; il s'y forme alors des prismes assez durs, et le tout finit par se prendre en masse. (Cahours.)

Page 275.

§ 1562. *Cyanure de benzoïle.* — Suivant M. Hermann Strecker[2], le liquide qu'on obtient par la distillation d'atomes égaux de cyanure de mercure et de chlorure de benzoïle, se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline. Pour purifier celle-ci de tout sel mercuriel, on la lave, à plusieurs reprises, avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'elle ne noircisse plus par l'hydrogène sulfuré.

Le cyanure de benzoïle possède une odeur très-vive, excitant le larmoiement, et se conserve dans des vases fermés sans jaunir. Il

[1] Goessmann, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 181.
[2] Kolbe, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XC, 62.

fond à 31° et se concrète à la même température; par un refroidissement lent, on l'obtient aisément en grosses tables; quelquefois, après avoir été fondu, il reste longtemps liquide, et ne se solidifie que par une forte agitation. Il bout entre 206° et 208°. On peut le faire bouillir pendant quelque temps avec de l'eau, sans qu'il s'altère sensiblement.

Page 324.

§ 1605. *Dérivés méthyliques, éthyliques.... de l'acide salicylique*[1]. — En faisant réagir sur du méthyl-salicylate de potasse, dans des tubes scellés à la lampe, de l'iodure de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, M. Cahours a obtenu des composés parfaitement neutres ne formant plus de combinaisons avec la potasse et se décomposant sous l'influence de cette base, avec le concours de l'eau, en régénérant de l'acide salicylique.

Le *méthyl-salicylate de méthyle*, $C^{14}H^4(C^2H^3)(C^2H^3)O^6$, bout à 248°.

Le *méthyl-salicylate d'éthyle*, $C^{14}H^4(C^2H^3)(C^4H^5)O^6$, bout à 262°.

Le *méthyl-salicylate d'amyle*, $C^{14}H^4(C^2H^3)(C^{10}H^{11})O^6$, bout au dessus de 300°.

Les corps précédents donnent, avec le chlore, le brome et l'acide nitrique fumant, des combinaisons définies et cristallisables.

On obtient une série de composés analogues en remplaçant le méthyl-salicylate par l'éthyl-salicylate de potasse.

Page 379.

§ 1667. *Hydrure de cinnamyle.* — Il se produit par l'oxydation de la styrone sous l'influence du noir de platine. (Strecker.)

$$\underset{\text{Styrone.}}{C^{18}H^{10}O^2} + 2\,O = \underset{\text{Hydr. de cinnam.}}{C^{18}H^8O^2} + 2\,HO.$$

Page 402.

§ 1692. *Styrone*[2]. — M. Wolff fait bouillir la styracine avec une solution alcoolique de potasse, jusqu'à dissolution complète. Par le refroidissement du mélange, il se dépose en grande quantité des cristaux de cinnamate de potasse. On y ajoute de l'eau, pour pré-

[1] Cahours (1854), *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 256.

[2] Wolff, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXV, 297. — Strecker, *Compt. rend. de l'Acad.*, XXXIX, 61.

cipiter la styrone ainsi que la styracine non attaquée ; on sépare ces deux substances par la distillation. Le liquide distillé est trouble, et contient la styrone en suspension. Il la dépose par le repos sous la forme de gouttes huileuses. On l'agite avec de l'éther ; on sépare l'éther dissous dans l'eau au moyen du sel marin, et l'on abandonne à l'évaporation la solution éthérée dans un endroit chaud. Pour dessécher la styrone ainsi obtenue, on la distille sur du chlorure de calcium.

Elle se présente alors sous la forme d'une huile qui se concrète au bout de quelque temps en une masse dure et cristalline. Ce produit fond déjà par la chaleur de la main; il bout à 250°. La modification huileuse de la styrone ne se concrète pas encore à 10°.

La vapeur de la styrone attaque promptement le caoutchouc et le dissout.

La styrone renferme :

	Wolff.		Calcul.
Carbone.	80,1	80,8	80,62
Hydrogène. . . .	7,3	7,7	7,45
Oxygène.	»	»	11,93
			100,00

La styrone se convertit aisément par l'oxydation en hydrure de cinnamyle (Strecker) et en acide cinnamique (Wolff).

Lorsqu'on arrose du noir de platine avec de la styrone liquide, et qu'on abandonne le mélange à l'air, elle se transforme, dans l'espace de quelques jours, en hydrure de cinnamyle, qu'il est aisé de séparer au moyen d'une solution concentrée de bisulfite de potasse (§ 1673).

La potasse caustique et concentrée colore la styrone par l'ébullition en rouge ou en brun; il ne s'effectue qu'un dégagement de gaz peu sensible, et le résidu, dissous dans l'eau, donne par les acides un précipité blanc qui semble être de l'acide cinnamique plus ou moins altéré. Lorsqu'on chauffe la styrone avec un mélange de peroxyde de plomb et de potasse concentrée, la masse se solidifie et contient alors beaucoup d'acide cinnamique.

L'acide chromique attaque vivement la styrone, et la convertit en acide cinnamique. Par l'effet d'une réaction secondaire, il se produit aussi de l'hydrure de benzoïle.

L'acide sulfurique fumant colore la styrone en pourpre foncé;

le mélange se prend en une masse gluante, et donne un sel de baryte soluble par la neutralisation avec le carbonate de baryte.

§ 1693. *Styracine.* — Cette substance a donné à l'analyse :

	Wolff.	Calcul.
Carbone. . . .	82,57	81,85
Hydrogène . .	6,37	6,02
Oxygène . . .	»	12,13
		100,00

Page 446.

§ 1708. *Nitronaphtaline.* — Ce corps est vivement attaqué par l'acétate ferreux; il ne se dégage pas de gaz, du sesquioxyde de fer se précipite, et il se forme de la naphtylamine. Le sulfate, l'oxalate et le chlorure ferreux n'attaquent pas la nitronaphtaline (Béchamp).

Page 464.

§ 1726. *Naphtylamine.* — Cet alcali se produit aussi par la réaction de la nitronaphtaline et de l'acétate ferreux (Béchamp).

Page 565.

§ 1812. *Toluène.* — Il se produit aussi par la distillation de l'hydrate de toluényle avec une solution alcoolique de potasse (Cannizzaro).

Page 568.

§ 1816. *Hydrate de toluényle*[1]. — Dirigé à l'état de vapeur sur de l'éponge de platine chauffée au rouge, l'hydrate de toluényle donne une huile complexe (et non le corps $C^{14}H^{6}$), contenant de l'hydrure de phényle et une matière solide.

Traité par l'acide sulfurique, par le chlorure de zinc ou par l'acide phosphorique anhydre, il se transforme en une matière résineuse, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, très-peu soluble dans l'acide sulfurique fumant, et se ramollissant dans l'eau bouillante.

Distillé avec une solution alcoolique de potasse, l'hydrate de toluényle donne du toluène et du benzoate de potasse :

$$\underset{\text{Hydr. de toluényle.}}{3\ C^{14}H^{8}O^{2}} + KO, HO = \underset{\text{Benzoate de pot.}}{C^{14}H^{5}KO^{4}} + \underset{\text{Toluène.}}{2\ C^{14}H^{6}} + 4\ HO.$$

[1] CANNIZZARO, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, LXXXVIII, 129.

Le chlorure de benzoïle et l'acide benzoïque anhydre transforment l'hydrate de toluényle en benzoate de toluényle.

Benzoate de toluényle. — Voy. t. III, p. 985.

§ 1863[a]. *Octyl-cuminamide*, ou azoture de cumyle, d'octyle et hydrogène. Il se produit par le contact du chlorure de cumyle avec l'octylamine. C'est une huile semblable à l'azoture de benzoïle, d'octyle et d'hydrogène. (Cahours.)

FIN DU TROISIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS CE VOLUME.

DEUXIÈME PARTIE.

SÉRIE BENZOÏQUE.

I.

GROUPE PHÉNIQUE.

BENZINE ou hydrure de phényle. 2

Dérivés chlorés et bromés de la benzine. 6

Trichlorure de benzine, 6. Trichlorobenzine, 7. Tribromure de benzine, *ib*. Tribromobenzine, *ib*.

Dérivés nitriques de la benzine. 7

Nitrobenzine, 8. Binitrobenzine, 9.

Dérivés par réduction des dérivés nitriques de la benzine. 9

Azoxibenzide, 10. Azobenzide, 12. Benzidine, 13. Diphénine, 15.

Dérivés sulfuriques de la benzine 15

ACIDE PHÉNIQUE. . . . . *ib*.

Créosote, 18.

Dérivés métalliques de l'acide phénique. Phénates 25

Dérivés chlorés de l'acide phénique . . . . . *ib*.

Acide bichlorophénique, 25. Acide trichlorophénique, 26. Acide quintichlorophénique, 29.

Dérivés bromés de l'acide phénique. 30

Acide bromophénique, 30. Acide bibromophénique, *ib*. Ac. tribromophénique, *ib*.

Dérivés nitriques de l'acide phénique. 31

Acide nitrophénique, 31. Acide bichloro-nitrophénique, *ib*. Acide biiodo-nitrophénique, 32. Acide binitrophénique, *ib*. Acide bromo-binitrophénique, 36. Acide picrique ou trinitrophénique, 38. Acide picranisique, 43.

Dérivés par réduction des dérivés nitriques de l'acide phénique 44

Acide nitrophénamique, 45. Acide picramique, 46.

Dérivés méthyl., éthyl.,... de l'ac. phénique. Éthers phéniques. 48

Phénate de méthyle, 49. Dérivés chlorés et bromés du phénate de méthyle, 50. Dérivés nitriques du phénate de méthyle, *ib*. Acide chrysanisique, 52. Dérivés par réduction des dérivés nitriques du phénate de méthyle, 54. Méthyl-phénidine, *ib*. Méthyl-nitrophénidine, 55. Méthyl-binitrophénidine, 56. Dérivés sulfuriques du phénate de méthyle, 57. Acide méthyl-sulfophénique, 57.

Phénate d'éthyle, 58. Dérivés nitriques du phénate d'éthyle, *ib*. Dérivés par réduction des dérivés nitriques du phénate d'éthyle, 59. Éthyl-nitrophénidine, *ib*.

Phénate d'amyle, 60.

ACIDE OXYPHÉNIQUE 60
Dérivés chlorés de l'acide oxyphénique 62
Acide chloronicéique, 62. Acide nitrochloronicéique, 64. Paranicène, 65. Nicène monochloré, *ib.* Paranicine, 66. Chloronicine, *ib.*
Dérivés nitriques de l'acide oxyphénique 67
Acide oxypicrique, 67.
SULFITES DE PHÉNYLE 71
Acide phényl-sulfureux ou sulfobenzidique, 72. Chlorure phényl-sulfureux, 73. Azoture phényl-sulfureux, 74. Phénylure phényl-sulfureux, 77.
SULFATES DE PHÉNYLE 78
Acide phényl-sulfurique, 78.
CHLORURE DE PHÉNYLE . . . . . *ib.*
Dérivés nitriques du chlorure de phényle 79
ANILINE . . . . . *ib.*
Anilides, 84. Sels d'aniline, 85. Picoline, isomère de l'aniline, 90.
Dérivés chlorés de l'aniline 93
Chloraniline, 93. Bichloraniline, 96. Trichloraniline, *ib.*
Dérivés bromés de l'aniline 97
Bromaniline, 97. Bibromaniline, 98. Tribromaniline, *ib.* Bibromo-chloraniline, 99.
Dérivés iodés de l'aniline 99
Iodaniline, 99.
Dérivés nitriques de l'aniline 102
Nitraniline, 102. Dinitraniline, 103.
Dérivés par réduction des dérivés nitriques de l'aniline 104
Azophénylamine ou semi-benzidam, 104. Nitrazophénylamine, *ib.* Acide nitrazophényl-oxamique, 107. Nitrazophényl-oximide, *ib.* Acide nitrazophényl-citraconamique, *ib.* Nitrazophényl-citraconimide, *ib.*
Dérivés sulfuriques de l'aniline 108
Acide sulfanilique, 108.
Dérivés cyaniques de l'aniline 111
Cyaniline, 111. Cyananilide, 114. Mélaniline, 115. Chloromélaniline, 118. Bromomélaniline, *ib.* Nitromélaniline, 119. Cyanomélaniline, *ib.* Oxamélanile ou mélanoïmide, 120.
Dérivés méthyliques, éthyliques,... de l'aniline 121
Méthyl-aniline, 121. Éthyl-aniline, 122. Méthyl-éthyl-aniline, 124. Diéthyl-aniline, *ib.* Éthyl-chloraniline, 125. Diéthyl-chloraniline, *ib.* Éthyl-bromaniline, *ib.* Éthyl-nitraniline, *ib.* Éthyl-cyananiline, 126. Amyl-aniline, *ib.* Méthylamyl-aniline, *ib.* Éthylamyl-aniline, 127. Diamyl-aniline, *ib.* Cétyl-aniline, *ib.* Dicétyl-aniline, 128. Combinaisons de phényl-ammonium, 129.
CARBONATE DE PHÉNYLE 130
CYANURE DE PHÉNYLE . . . . . *ib.*
Dérivés nitriques du cyanure de phényle . . . . . *ib.*
Cyanure de nitrophényle, 130.

II.

GROUPE QUINONIQUE.

ACIDE QUINIQUE 132
Dérivés métalliques de l'acide quinique. Quinates. 135
QUINONE. 139
Dérivés chlorés de la quinone. 140
Quinone chlorée, 141. Id. bichlorée, 142. Id. trichlorée, *ib*. Id. perchlorée ou chloranile, 143.
Dérivés ammoniacaux de la quinone. 144
HYDROQUINONE. 145
Sulfhydrates d'hydroquinone, 147. Combinaison d'hydroquinone et de quinone, *ib*.
Dérivés chlorés de l'hydroquinone. 148
Hydroquinone chlorée, 148. Id. bichlorée, 149. Id. trichlorée, 150. Id. Perchlorée, *ib*. Dérivés chlorés de la combinaison d'hydroquinone et de quinone, 151.
ACIDE QUINONIQUE. 153
Dérivés chlorés de l'acide quinonique. . . . . *ib*.
Acide bichloroquinonique, 153.
CHLORURE QUINONIQUE. 154
AMIDES QUINONIQUES 155
Dérivés chlorés des amides quinoniques. . . . . *ib*.
Bichloroquinonamide, 155. Acide bichloroquinonamique, 156.

III.

GROUPE BENZOIQUE ou PHÉNYL-FORMIQUE.

BENZOÏLE. 159
HYDRURE DE BENZOÏLE . . . . . *ib*.
Benzoate d'hydrure de benzoïle, 165.
Dérivés chlorés de l'hydrure de benzoïle. 167
Hydrure de chlorobenzoïle, 167.
Dérivés nitriques de l'hydrure de benzoïle. 168
Hydrure de nitrobenzoïle, 168.
Dérivés ammoniacaux de l'hydrure de benzoïle. 170
Hydrobenzamide, 171. Hydrobenzamide nitrée, 174. Amarine, 175. Nitramarine, 177. Lophine, 178. Benzoïl-uréide, 180. Benzoïl-anilide, 181.
Dérivés sulfurés de l'hydrure de benzoïle 182
Hydrure de sulfobenzoïle, 183. Id. nitré, 184. Hydrure de sulfazobenzoïle, 185. Produits pyrogénés des dérivés sulfurés de l'hydrure de benzoïle : stilbène, thionessale, picryle, *ib*.
Dérivés sulfureux de l'hydrure de benzoïle. 189
Dérivés sulfuriques de l'hydrure de benzoïle. 191

Dérivés cyanhydriques de l'hydrure de benzoïle. . . . . .

Cyanhydrate d'hydrure de benzoïle, 192. Hydrure de cyanobenzoïle, o mide, 193. Hydrures de cyanazobenzoïle, 194. Acide formobenzoïlique, 19 daline, 198. Acide amygdalique, 201.

Dérivés sulfocyanhydriques de l'hydrure de benzoïle . . . . . .

Hydrure de sulfocyanobenzoïle, 202.

Dérivés phényliques de l'hydrure de benzoïle. . . . . .

Benzophénone, 203. Id. binitrée, 205.

ACIDE BENZOÏQUE ANHYDRE. . . . . .

Acide acéto-benzoïque anhydre, 209. Ac. œnanthylo-benzoïque anhydre, myristo-benzoïque anhydre, *ib.*

Dérivés nitriques de l'acide benzoïque anhydre. . . . . .

Ac. nitrobenzoïque anhydre, 211. Ac. benzo-nitrobenzoïque anhydre, *ib.*

ACIDE BENZOÏQUE . . . . . .

Acide benzoïque amorphe, 215. Benjoin, *ib.* Résine de xanthorrhœa, 218.

Dérivés métalliques de l'acide benzoïque. Benzoates . . . . . .

Dérivés méthyl., éthyl.,... de l'ac. benzoïque. Éthers benzoïques. . .

Benzoate de méthyle, 223. Id. d'éthyle, *ib.* Id. d'amyle, 226. Id. de ph Id. de binitrophényle, 228. Id. de trinitrophényle, *ib.*

Dérivés chlorés de l'acide benzoïque . . . . . .

Acide chlorobenzoïque, 229.

Dérivés bromés de l'acide benzoïque . . . . . .

Acide bromobenzoïque, 230.

Dérivés nitriques de l'acide benzoïque . . . . . .

Ac. nitrobenzoïque, 231. Ac. binitrobenzoïque, 235.

Dérivés par réduction des dérivés nitriq. de l'ac. benzoïque. . . . .

Acide benzamique, 237.

Dérivés sulfuriques de l'acide benzoïque . . . . . .

Acide sulfobenzoïque, 240.

Dérivés formiques de l'acide benzoïque. . . . . .

Acide hippurique, 242. Acide nitrohippurique, 252. Acide benzoglycolli

Dérivés acétiques de l'acide benzoïque. . . . . .

SULFURE DE BENZOÏLE. . . . . .

CHLORURE DE BENZOÏLE . . . . . .

Combinaison de chlorure et d'hydrure de benzoïle, 264.

Dérivés chlorés du chlorure de benzoïle . . . . . .

Chlorure de chlorobenzoïle, 265.

Dérivés nitriques du chlorure de benzoïle. . . . . .

Chlorure de nitrobenzoïle, 265.

BROMURE DE BENZOÏLE . . . . . .

IODURE DE BENZOÏLE. . . . . .

AZOTURES DE BENZOÏLE. . . . . .

Azoture de benzoïle et d'hydrogène, ou benzamide, 268. Chlorhydrate d

mide, 270. Bromure de benzamide, 271. Azoture de benzoïle, de mercure et d'hydrogène, *ib.* Id. de benzoïle, de phényle et d'hydrogène, *ib.* Id. de benzoïle, de phényle et de benzoïle, 272. Id. de benzoïle, de nitrocuméryle et d'hydrogène, *ib.* Id. de benzoïle, de méthyl-nitrophényle et d'hydrogène, *ib.*

Dérivés nitriques des azotures de benzoïle 273

Azoture de nitrobenzoïle et d'hydrogène, 273. Id. de nitrobenzoïle, de phényle et d'hydrogène, 274.

Dérivés sulfurés des azotures de benzoïle. 274

Azoture de sulfobenzoïle et d'hydrogène, 274.

CYANURE DE BENZOÏLE 275

AUTRES COMPOSÉS BENZOÏQUES. . . . . *ib.*

BENZOÏNE. . . . . *ib.*

Dérivés ammoniacaux de la benzoïne 278

Benzoïnamide, 278. Benzoïnam, *ib.*

BENZILE. 279

Cyanhydrate de benzile, 281.

Dérivés ammoniacaux du benzile. 281

Imabenzile, 282, Benzilimide, 283. Benzilam, *ib.*

ACIDE BENZILIQUE 285

Dérivés métalliques de l'ac. benzilique. Benzilates 286

CHLORURE DE BENZILE . . . . . *ib.*

IV.

GROUPE SALICYLIQUE ou PHÉNYL-CARBONIQUE.

SALICYLE. 288

Salicylure de benzoïle, 289.

HYDRURE DE BENZOÏLE 290

Dérivés métalliques de l'hydrure de salicyle. Salicylures. 292

Dérivés chlorés de l'hydrure de salicyle 296

Hydrure de chlorosalicyle, 296.

Dérivés bromés de l'hydrure de salicyle. 297

Hydrure de bromosalicyle, 297. Id. de bibromosalicyle, 298.

Dérivés iodés de l'hydrure de salicyle 298

Dérivés nitriques de l'hydrure de salicyle. . . . . *ib.*

Hydrure de nitrosalicyle, 298.

Dérivés ammoniacaux de l'hydrure de salicyle 299

Hydrure d'azosalicyle, ou salicylimide, 299. Hydrure de chlorazosalicyle, 301. Id. de bromazosalicyle, *ib.*

Dérivés sulfurés de l'hydrure de salicyle 302

Hydrure de sulfosalicyle, 302. Id. de sulfosalicyle bromé, *ib.*

Dérivés sulfureux de l'hydrure de salicyle. . . . . *ib.*

Dérivés gluciques de l'hydrure de salicyle 304

Hélicine, 304. Chlorhélicine, 306. Brombélicine, 307. Benzoïl-hélicine, *ib.*

SALIGÉNINE 308

Salirétine, 310.

Dérivés chlorés de la saligénine 311

Chlorosaligénine, 311. Bichlorosaligénine, *ib.* Perchlorosaligénine, *ib.*

Dérivés gluciques de la saligénine . . . . . *ib.*

Salicine, 311. Dérivés chlorés de la salicine, 315. Populine, 317.

ACIDE SALICYLIQUE ANHYDRE 318

Acide acéto-salicyl. anhydre, 319. Acide benzo-salicyl. anhydre, *ib.*

ACIDE SALICYLIQUE. 320

Acide ampélique, 321.

Dérivés métalliques de l'acide salicylique. Salicylates. 322

Dérivés méthyl., éthyl.,... de l'ac. salicylique. Éthers salicyliques. . . . 324

Salicylate de méthyle, 324. Benzoate de méthyl-salicyle, 327. Cuminate de méthyl-salicyle, *ib.* Succinate de méthyl-salicyle, 328. Salicylate d'éthyle, *ib.* Benzoate d'éthyl-salicyle, 329. Salicylate d'amyle, *ib.*

Dérivés chlorés de l'acide salicylique. 330

Ac. bichlorosalicylique, 330.

Dérivés bromés de l'acide salicylique. 331

Ac. bromosalicylique, 331. Ac. bibromosalicylique, 332. Ac. tribromosalicylique, 334.

Dérivés nitriques de l'acide salicylique. 335

Ac. nitrosalicylique, 335. Ac. binitrosalicylique, 338.

Dérivés sulfuriques de l'acide salicylique. . . . . *ib.*

Acide sulfosalicylique, 343.

CHLORURE DE SALICYLE 343

AZOTURES DE SALICYLE 344

Azoture de salicyle et d'hydrogène, ou salicylamide, 344. Id. de salicyle, de benzoïle et d'hydrogène, 345. Id. de salicyle, de cumyle et d'hydrogène, 346.

Dérivés nitriques des azotures de salicyle. 346

Azoture de nitrosalicyle et d'hydrogène, 346.

APPENDICE. COMBINAISONS COUMARIQUES 347

Coumarine, 247. Nitrocoumarine, 349. Acide coumarique, 349.

V.

GROUPE ANISIQUE.

HYDRURE D'ANISYLE 351

Essence d'anis, de fenouil, de badiane, d'estragon et isomères, 352.

Dérivés ammoniacaux de l'hydr. d'anisyle. 358

Hydrure d'azoanisyle, 359. Anisine, *ib.*

Dérivés sulfurés de l'hydrure d'anisyle 360

Hydrure de sulfanisyle, 360.
érivés sulfureux de l'hydrure d'anisyle. 360
CIDE ANISIQUE 361
érivés métalliques de l'acide anisique. Anisates. 363
érivés méthyl., éthyliq., de l'ac. anisique. Éthers anisiques. 364
Anisate de méthyle, 364. Id. d'éthyle, 365.
érivés chlorés et bromés de l'acide anisique. 366
Acide chloranisique, 366. Acide bromanisique, 367.
érivés nitriques de l'acide anisique 368
Acide nitranisique, 368.
HLORURE D'ANISYLE. 372
érivés nitriques du chlorure d'anisyle . . . . . *ib.*
Chlorure de nitranisyle, 372.
ROMURE D'ANISYLE . . . . . *ib.*
ZOTURES D'ANISYLE 373
Azoture d'anisyle et d'hydrogène, ou anisamide, 373. Azoture d'anisyle, de phényle, et d'hydrogène, *ib.*

VI.

GROUPE CINNAMIQUE.

INNAMÈNE. 374
Styrol et métastyrol, 375.
érivés chlorés du cinnamène 378
Chlorure de cinnamène, 378.
érivés bromés du cinnamène. . . . . *ib.*
Bromure de cinnamène, 378.
érivés nitriques du cinnamène 379
Nitrocinnamène, 379. Nitro-métastyrol, *ib.*
YDRURE DE CINNAMYLE. . . . . *ib.*
Essence de cannelle ou de cassia, 381.
érivés chlorés de l'hydrure de cinnamyle. 383
Hydrure de quadrichlorocinnamyle, 383.
érivés nitriques de l'hydrure de cinnamyle. . . . . *ib.*
Nitrate d'hydrure de cinnamyle, 383.
érivés ammoniacaux de l'hydrure de cinnamyle. 384
Hydrure d'azocinnamyle, ou cinnhydramide, 384.
érivés sulfurés de l'hydrure de cinnamyle 385
Hydrure de sulfocinnamyle, 385.
érivés sulfureux de l'hydrure de cinnamyle. . . . . *ib.*
CIDE CINNAMIQUE ANHYDRE. 387
Ac. acétocinnamique anhydre, 387. Ac. benzo-cinnamique anhydre, *ib.*

Dérivés nitriques de l'acide cinnamique anhydre 388

Ac. nitrocinnamique anhydre, 388.

ACIDE CINNAMIQUE . . . . . *ib.*

Dérivés métalliques de l'acide cinnamique. Cinnamates 392

Dérivés méthyl., éthyl.,... de l'ac. cinnamique. Éthers cinnamiques. . . 394

Cinnamate de méthyle, 394. Id. d'éthyle, *ib.*

Dérivés chlorés de l'ac. cinnamique 395

Acide chlorocinnamique, 395.

Dérivés nitriques de l'acide cinnamique . . . . . *ib.*

Acide nitrocinnamique, 395.

Dérivés par réduction des dérivés nitriques de l'acide cinnamique. . . . 397

Carbostyrile, 397.

Dérivés sulfuriques de l'acide cinnamique 398

Acide sulfocinnamique, 398.

CHLORURE DE CINNAMYLE. 399

AZOTURES DE CINNAMYLE. 400

Azoture de cinnamyle et d'hydrogène, 400. Id. de cinnamyle, de phényle et d'hydrogène, *ib.* Id. de cinnamyle, de méthyl-nitrophényle et d'hydrogène, 401.

Dérivés nitriques des azotures de cinnamyle. 401

Azoture de nitrocinnamyle et d'hydrogène, 401.

CYANURE DE CINNAMYLE. 402

STYRONE. . . . . *ib.*

Styracine, ou cinnamyl-styrone, 403. Chlorostyracine, 405. Baumes à acide cinnamique : styrax liquide, baume du Pérou, baume de Tolu, 402. Myroxocarpine, 410.

VII.

GROUPE NAPHTALIQUE.

NAPHTALINE 413

Dérivés par oxydation de la naphtaline 416

Dérivés chlorés et bromés de la naphtaline 417

Chlorure de naphtaline, 418. Id. de naphtaline bromée, 419. Bromure de naphtaline tribromée, 420. Bichlorure de naphtaline, 420. Bichloro-bromure de naphtaline, 423. Bichlorure de naphtaline chlorée, *ib.* Id. de naphtaline bichlorée, 425. Id. de naphtaline bibromée, 426. Bibromure de naphtaline bichlorée, 427. Id. de naphtaline bromochlorée, 428. Id. de naphtaline bibromée, *ib.* Bichlorure de naphtaline bibromo-chlorée, *ib.* Bibromure de naphtaline tribromée, 429.

Naphtaline chlorée, 429. Id. bromée, 430. Id. bichlorée, *id.* Id. bibromée, 434. Id. trichlorée, *ib.* Id. tribromée, 439. Id. bromo-bichlorée. *ib.* Id. quadrichlorée, 439. Id. bromotrichlorée, 442. Id. bibromo-bichlorée, 443. Id. quadribromée, 444. Id. bibromo-trichlorée, *ib.* Id. sexchlorée, 445. Id. perchlorée, *ib.*

Dérivés nitriques de la naphtaline. 446

Nitronaphtaline, 446. Binitronaphtaline, 447. Id. bromée, 448. Trinitronaphtaline, *ib.*

ır réduction des dérivés nitriq. de la naphtaline 450
ılfuriques de la naphtaline. . . . . *ib.*
ıulfonaphtalique, 451. Id. chloré, 454. Id. bromé, *ib.* Id. bichloré, 455. Id. *ib.* Id. trichloré, 456. Id. quadrichloré, 457. Id. nitré, *ib.* Id. binitré, 458. ıulfonaphtalique, 459. Sulfonaphtaline, *ib.*
congénères de la naphtaline. 461
phtaline ou anthracène, 461. Métanaphtaline, 463. Hydrocarbures des ı, *ib.*
AMINE 464
itriques de la naphtylamine. 467
ır réduction des dér. nitriq. de la naphtylamine. . . . . *ib.*
phtylamine, 467.
ılfuriques de la naphtylamine 469
thionaphtamique, 469. Acide naphtionique, 472.
ʼaniques de la naphtylamine. 478
INAPHTALIQUE. . . . . *ib.*
ılorés de l'acide oxinaphtalique. . . . . *ib.*
chloroxinaphtalique, 478. Acide perchloroxinaphtalique, 480.
ıE D'OXINAPHTYLE. 480
hlorés du chlorure d'oxinaphtyle. . . . . *ib.*
ıre de chloroxinaphtyle, 481. Id. de perchloroxinaphtyle, *ib.*
ITALIQUE ANHYDRE. 482
ʼhlorés de l'ac. phtalique anhydre. . . . . *ib.*
ichlorophtalique anhydre, 482.
ıitriques de l'ac. phtalique anhydre . . . . . *ib.*
trophtalique anhydre, 482.
HTALIQUE 483
ıétalliques de l'ac. phtalique. Phtalates . . . . . *ib.*
hylique de l'ac. phtalique. Éther phtalique 484
ʼhlorés de l'ac. phtalique. . . . . *ib.*
ichlorophtalique, 484.
ıitriques de l'ac. phtalique 485
trophtalique, 485.
PHTALIQUES 486
phtalamique, 487. Ac. phényl-phtalamique, *ib.* Phtalimide, *ib.* Phényl-phta- 488. Nitrophtalimide, *ib.*
ICE 489
ı colorants de la garance. . . . . *ib.*
ın, 490. Acide rubérythrique, 496. Alizarine, 498. Purpurine, 503.

VIII.

GROUPE INDIGOTIQUE.

INDIGO BLANC. 51
INDIGO BLEU. 51
Dérivés sulfuriques de l'indigo bleu. 51

Acide sulfindigotique, 526. Acide hyposulfindigotique, 530. Acide sulfophénique 531. Produits de décomposition des dérivés sulfuriques de l'indigo bleu, 532.

ISATINE 51
Dérivés métalliques de l'isatine. Isatites ou sels isatinés 53
Dérivés chlorés et bromés de l'isatine. . . . . ib

Chlorisatine, 537. Bichlorisatine, 538. Bromisatine, 539. Bibromisatine, 540.

Dérivés ammoniacaux de l'isatine. 54

Imésatine, 541. Imasatine, ib. Acide isamique, 542. Isamide, 543. Isatimide, 54

Dérivés sulfureux de l'isatine 54

Isatosulfites, 546. Chlorisatosulfites, ib. Bichlorisatosulfites, 547. Bromisatosulfites, i

ACIDE ISATIQUE 54
Dérivés métalliques de l'acide isatique. Isatates. . . . . ib
Dérivés chlorés et bromés de l'acide isatique 54

Acide chlorisatique, 548. Acide bichlorisatique, 549. Acide bromisatique, 55 Acide bibromisatique, 551.

ISATHYDE. 55
Dérivés chlorés et bromés de l'isathyde. 55

Chlorisathyde, 553. Bichlorisathyde, ib. Bibromisathyde, 554.

Dérivés sulfurés de l'isathyde. 55

Sulfisathyde, 554. Bisulfisathyde, 555.

INDINE 55
Dérivés métalliques de l'indine. 55
Dérivés chlorés et bromés de l'indine. . . . . ib

Chlorindine, 559. Bichlorindine, 560. Bibromindine, ib.

Dérivés nitriques de l'indine 56

Nitrindine, 561.

HYDRINDINE . . . . . ib

Flavindine, 563.

SÉRIE TOLUIQUE.

I.

GROUPE TOLUÉNIQUE.

TOLUÈNE. 56
Dérivés chlorés du toluène 56

Dérivés nitriques du toluène. 567
Nitrotoluène, 567. Binitrotoluène, *ib.*
Dérivés par réduction des dériv. nitriques du toluène 568
Dérivés sulfuriques du toluène . . . . . *ib.*
Hydrate de toluényle. . . . . *ib.*
Acide toluényl-sulfureux 570
Chlorure de toluényle 571
Toluidine . . . . . *ib.*
Lutidine, 574.
Dérivés nitriques de la toluidine. 576
Nitrotoluidine, 576.
Dérivés cyaniques de la toluidine. . . . . *ib.*
Cyanotoluidine, 576. Métoluidine, *ib.*
Dérivés éthyliques de la toluidine. 577
Éthyl-toluidine, 577. Diéthyl-toluidine, ib. Combinaisons de triéthyl-toluényl-ammonium, 578.
Acétate de toluényle. 578

II.

GROUPE TOLUYLIQUE.

Acide toluique. 579
Dérivés métalliques de l'acide toluique. Toluates. 580
Dérivés méthyl., éthyl.,... de l'ac. toluique. Éthers toluiques. 581
Dérivés nitriques de l'acide toluique . . . . . *ib.*
Acide nitrotoluique, 581.

SÉRIE XYLIQUE.

GROUPE XYLÉNIQUE.

Xylène. 583

SÉRIE CUMINIQUE.

I.

GROUPE CUMÉNIQUE

Cumène. 585
Phorone, 586.
Dérivés nitriques du cumène. 587
Nitrocumène, 587. Binitrocumène, *ib.*

Dérivés par réduction des dérivés nitriques du cumène. . . . . .
Dérivés sulfuriques du cumène . . . . . .
ACIDE CUMÉNYL-SULFUREUX. . . . . .
CUMIDINE . . . . . .
Dérivés nitriques de la cumidine. . . . . .
Nitrocumidine, 592.
Dérivés nitriques de la cumidine. . . . . .

II.

GROUPE CUMYLIQUE.

CUMYLE. . . . . .
HYDRURE DE CUMYLE . . . . . .
Dérivés métalliques de l'hydrure de cumyle. . . . . .
Dérivés chlorés et bromés de l'hydrure de cumyle. . . . . .
Hydrure de chlorocumyle, 598. Id. de bromocumyle, *ib*.
Dérivés sulfurés de l'hydrure de cumyle . . . . . .
Hydr. de sulfocumyle, 599.
Dérivés sulfureux de l'hydrure de cumyle . . . . . .
ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE. . . . . .
Ac. acéto-cuminique anhydre, 600. Ac. œnanthylo-cuminique anhydr benzo-cuminique anhydre, *ib*.
ACIDE CUMINIQUE . . . . . .
Dérivés métalliques de l'ac. cuminique. Cuminates. . . . . .
Dérivés éthyliq., phényliques de l'ac. cuminique. . . . . .
Cuminate d'éthyle, 603. Id. de phényle, 604.
Dérivés nitriques de l'ac. cuminique. . . . . .
Acide nitrocuminique, 604. Acide binitrocuminique, *ib*.
CHLORURE DE CUMYLE. . . . . .
AZOTURE DE CUMYLE ou cuminamide. . . . . .
Phényl-cuminamide, 606.

SÉRIE CYMÉNIQUE.

I.

GROUPE THYMYLIQUE.

CYMÈNE ou hydrure de thymyle . . . . . .
HYDRATE DE THYMYLE . . . . . .
Dérivés par oxydation de l'hydrate de thymyle. . . . . .
Dérivés chlorés de l'hydrate de thymyle. . . . . .
Appendice à l'hydrate de thymyle. . . . . .
Essence de carvi, 613.

ACIDE THYMYL-SULFUREUX 616
ACIDE THYMYL-SULFURIQUE 617

II.

GROUPE TÉRÉBIQUE.

ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE ET ISOMÈRES. 618

Modifications physiques, 622. Isotérébenthine, *ib*. Métatérébenthène, 623. Térébène, *ib*. Colophène, 624. Camphène, 625. Térébenthène, *ib*.

Essences isomères de l'essence de térébenthine. 626

Essence d'athamanta, 627. Id. de basilic, *ib*. Id. de bergamotte, *ib*. Id. de Bornéo, 628. Id. de bouleau, 629. Id de camomille, *ib*. Id. de caoutchouc, 630. Id. de carvi, *ib*. Id. de citron, *ib*. Id. de copahu, 632. Id. de coriandre, 633. Id. de cubèbes, 634. Id. d'élémi, 636. Id. de fenouil amer, *ib*. Id. de gaulthéria, *ib*. Id. de genièvre, 637. Id. de gingembre, *ib*. Id. de girofle, 638. Id. de gomart, *ib*. Id. de houblon, *ib*. Id. d'impératoire, 639. Id. de laurier, *ib*. Id. de néroli, *ib*. Id. d'orange, 640. Id. de persil, *ib*. Id. de poivre, 641. Id. de sabine, *ib*. Id. de Tolu, *ib*. Id. de thym, 642. Id. de valériane, *ib*.

Dérivés par hydratation de l'essence de térébenthine 642

Hydrate d'essence, 642. Terpinol, 645.

Dérivés chlorhydriques, bromhydriques et iodhydriques de l'essence de térébenthine 645

Monochlorhydrate, 645. Bichlorhydrate, 648. Sous-chlorhydrate, 649. Monobromhydrate, *ib*. Sous-bromhydrate, *ib*. Monoiodhydrate, 650. Sous-iodhydrate, *ib*.

Dérivés chlorés et bromés de l'essence de térébenthine 650
Dérivés par oxydation de l'essence de térébenthine 651

Oxyde de térébenthine, 651. Acide térétinique, 652. Produits de l'action de l'ac. nitrique sur l'essence de térébenthine, 653.

RÉSINES DE TÉRÉBENTHINE 654
Dérivés métalliques des résines de térébenthine. Résinates. 661
Dérivés par oxydation des résines de térébenthine 664

Acide azomarique, 664. Acide térébique, 665.

Résines congénères des résines de térébenthine 667

Résine animé ou copal, 667. Id. antiar, 670. Id. de l'arbre à brai, *ib*. Bdellium, 672. Résine de bouleau, 673. Id. de céradie, *ib*. Baume et résines de copahu, 674. Résine de dammara, 678. Id. élémi, 679. Encens ou oliban, 680. Résine d'euphorbe, 681. Id. de gomart, 682. Id. icica, 683. Ladanum, 685. Mastic, *ib*. Myrrhe, 686. Sandaraque, 687. Résines des tourbes, 688.

III.

GROUPE CAMPHORIQUE.

BORNÉOL 690
CAMPHRE 691

Dérivés chlorés du camphre 696
Dérivés bromés du camphre. . . . . ib.
ACIDE CAMPHOLIQUE. . . . . ib.
Dérivés métalliques de l'acide camphorique. Campholates 697
ACIDE CAMPHORIQUE ANHYDRE 698
Dérivés sulfuriques de l'acide camphorique anhydre. 699
Acide sulfocamphorique, 699.
ACIDE CAMPHORIQUE. 700
Dérivés métalliques de l'acide camphorique. Camphorates. 702
Dérivés méthyl., éthyliq.,... de l'ac. camphorique. Éthers camphoriques. 705
Acide méthyl-camphorique, 705. Acide éthyl-camphorique, 706. Camphorate d'éthyle, 707.
AMIDES CAMPHORIQUES. 708
Acide camphoramique, 708. Acide phényl-camphoramique, 709. Camphorimide, 710. Phényl-camphorimide, 711. Camphoramide, 711.

TROISIÈME PARTIE.

CORPS A SÉRIER.

I.

ACIDES.

ACIDES DE LA BILE. 714
Ac. taurocholique, 715. Ac. cholique, 717. Ac. paracholique, 722. Ac. choloïque, ib. Ac. cholalique, 723. Ac. choloïdique, 727. Dyslysine, 729. Ac. hyocholique, 730. Cholestérine, 735. Hydrocarbures dérivés de la cholestérine, 738. Acide lithofellique, 739.
Dérivés par oxydation des acides de la bile. 742
Acide choloïdanique, 742. Ac. cholestérique, 743. Ac. nitrocholique, 744. Cholacrol, 746.
ACIDE CAÏNCIQUE. 746
Acide quinovatique, 748.
ACIDE CARMINIQUE 750
Dérivés nitriques de l'acide carminique. 753
Acide nitrococcusique, 753.
ACIDE CHÉLIDONIQUE. 755
Dérivés métalliques de l'ac. chélidonique. Chélidonates. 758
ACIDE EUGÉNIQUE. 764
ACIDE EUXANTHIQUE. 768
Dérivés chlorés et bromés de l'acide euxanthique 770
Acide bichloreuxanthique, 770. Acide bibromeuxanthique, ib.
Dérivés nitriques de l'acide euxanthique 771

Acide nitreuxanthique, 771.
Dérivés sulfuriques de l'acide euxanthique 773
Euxanthone, produit du dédoublement de l'acide euxanthique. 774
ACIDE GAÏACIQUE. 777
Appendice. Résine de gaïac 778
Produits pyrogénés de la résine de gaïac, 780.
ACIDE GENTIANIQUE 782
ACIDES COLORANTS DES LICHENS 784
Acide chrysophanique, 787. Ac. usnique, 789. Ac. érythrique, 791. Picroérythrine, 793. Erythromannite, 794. Acide lécanorique, 796. Acide orsellique, 800. Acide parellique, 803. Roccellinine, 806. Acide évernique, *ib.* Acide évernainique, 809
Orcines, produits de métamorphose des acides des lichens 810
Orcine, 810. Orcéine, 814. Matière colorante du tournesol, 816. Béta-orcine, 821.
ACIDE MELLIQUE 822
Dérivés métalliques de l'acide mellique. Mellates 824
Dérivés éthyliques de l'acide mellique. Éthers melliques 832
Acide éthyl-mellique, 832.
Amides melliques. 833
Paramide, 833. Acide euchroïque, 835.
Dérivés pyrogénés de l'acide mellique 838
Acide pyromellique, 838.
ACIDE ROCCELLIQUE 841
ACIDE SANTONIQUE. 842
ACIDES TANNIQUES. 845
Tannin de la noix de galle. 847
Acide gallotannique, 847. Acide gallique, 857. Acide gallamique, 867. Acide rufigallique, 868. Acide ellagique ou bézoardique, 869. Acide tannoxylique et acide tannomélanique, 874. Acide pyrogallique, 876. Acide gallulmique ou métagallique, 879.
Tannin du cachou 880
Acide cachoutannique, 880. Catéchine, 882. Acide rubinique, 885.
Tannin du café. 886
Acide cafétannique, 886. Acide viridique, 887.
Tannin du bois jaune. 888
Acide morintannique, 888. Acide rufimorique, 892. Acide morique, 894.
Tannin du chêne 895
Acide quercitannique, 895. Quercitrin, 896.
Tannin des quinquinas. 897
Acide quinotannique, 897. Rouge cinchonique, 899.
ACIDE VÉRATRIQUE 900
ACIDES PEU CONNUS OU DOUTEUX. 902
Acide achilléique, 902. Ac. anacardique, 903. Cardol, 906. Ac. bébirique, 907. Ac. bolétique, *ib.* Ac. carmufellique, *ib.* Acides du cerveau, 908. Ac. cétrarique, 911. Ac. cévadique, 913. Ac. coccognidique, 914. Ac. colombique, *ib.* Ac. crotonique, 915. Ac. damalurique et damolique, *ib.* Ac. digitalique, *ib.* Ac. digitoléique, 917. Ac.

euphorbique, 918. Ac. fungique, *ib.* Ac. hédérique, 919. Ac. hircique, 920. Ac. igasurique, *ib.* Ac. ipécacuanique, 921. Ac. kramérique, *ib.* Ac. lichenstéarique, 923. Ac. papavérique, et rhéadique, 924. Ac. pneumique, 929. Ac. polygalique, *ib.* Ac. robinique, 927. Ac. rutinique, *ib.* Ac. sudorique, 929.

ADDITIONS.

Au Tome I 931
Au Tome II. 956
Au Tome III 980

ERRATA.

Tome I.

Page 530, ligne 2 d'en haut, *lisez* : $C^8H^9N^3O^4 + 2$ aq., *au lieu* de $C^8H^3N^2O^4 + 2$ aq.

Tome II.

Page 693, ligne 1 d'en haut, *lisez* : On lave l'huile avec une petite quantité d'eau, et on la rectifie après l'avoir abandonnée pendant 24 heures sur du chlorure de calcium. Elle commence à bouillir, etc... *au lieu de* : On le lave avec une petite quantité d'eau, etc.

— 693, ligne 4 d'en bas, lisez : de l'iodure de potassium, *au lieu de* : de l'iodure de zinc.

— 728, ligne 6 d'en bas, la formule de l'acide subérique est transposée; *lisez* : $C^{16}H^{14}O^8 = C^{16}H^{12}O^6$, 2 HO.

Tome III.

Page 97, ligne 7 d'en bas, *lisez* : l'aspect de tables, *au lieu de* : l'aspect des tables.

— 105, ligne 12 d'en bas, *lisez*, pour la formule du chlorhydrate de nitrophenylamine : $C^{12}H^7(NO^4)N^2, HCl + 2$ aq.

— 142, ligne 11 d'en bas, *lisez* : quinone trichlorée, *au lieu de* : quinone chlorée.

288, ligne 17 d'en haut, *lisez*, pour la formule de l'acide salicylique :

$$C^{14}H^6O^6 = C^{12}H^5O \left.\begin{matrix} \\ HO \end{matrix}\right\} C^2O^4.$$

CR

V. L.

JAN 29 1930